
LIBRARIES
72293 3



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSI(

TROISIÈME SÉRIE.

1850.

PARIS. — IMPRIMERIE D
rue du Jardinet,

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSI

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, D
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME VINGT-NEUVIÈME.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIR

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,

RUE DU JARDINET, N° 12.

1850.

ELIER,

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSI

SUR

LA COMPOSITION DU

Par M. PELIGOT.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences, le 5 févri

Les recherches que j'ai l'honneur de soume
ment de l'Académie font partie d'un travail q
pris dans le but de déterminer la compositio
pales sortes de grains qui sont employés com
L'origine de ce travail est déjà ancienne : à
déficit dans la récolte des céréales et des pom
pendant les années 1846 et 1847, déficit qui
manière si lourde sur presque toutes les popu
péennes, M. le Ministre de l'Agriculture et d
avait confié au Conseil de perfectionnement d
toire des arts et métiers la mission d'étudier e
lement diverses questions agricoles et économi
tachant, soit à la maladie des pommes de terre
alors dans toute son intensité, soit à la cultu
ploi des divers produits végétaux réclamés pa
tion publique. Membre de la Commission spé
de poursuivre les expériences, j'ai été chargé
lègues, MM. Boussingault, Payen, Morin et

dier les questions relatives à la confection du
tamment de faire des essais dans le but d'obt
farine d'avoine un pain plus beau et meilleur, à
que celui qu'on fait dans quelques contrées
réale. L'intérêt que présente la solution de
est d'autant plus grand, qu'on a remarqué
est souvent abondante et à bas prix, dans le
froment est rare et cher.

Les tentatives que j'ai faites pour par
n'ayant pas été heureuses, et les circonstan
pas à mon travail un caractère d'urgence
et 1847, toutes les ressources alimentaires
la fois, le prix de l'avoine s'est maintenu
vement plus élevé que celui du blé, j'ai
chercher, dans l'examen comparatif du fr
voine, la cause des différences qu'on ob
cherche à transformer en pain les farin
l'autre de ces céréales; ces différences n
quées par leur composition, puisque, d'
connues, le froment et l'avoine contie
substances, réunies à peu près dans le
tions. Cette étude m'a conduit beaucou
ne pensais; car, pour déterminer avec
la composition de l'avoine, j'ai dû cons
temps à déterminer d'abord celle du fro

Le froment, dans son état normal, n'a
manière complète par aucun chimiste. P
été entrepris pour déterminer la comp
beaucoup d'autres ont eu pour objet de
fications qu'on fait trop souvent subir
mentaire; quelques recherches ont été
déterminer isolément quelques-uns
tels que l'eau, la matière grasse, la
don, etc. : mais quand on essaye de
rents résultats, on voit bien vite qu'il

pain, et no-
tenir avec la
à tous égards.
vec cette cé-
ette question
que l'avoine
années où le

ier l'avoine
ne donnant
r, en 1846
t manqué à
prix relati-
nduit à re-
t et de l'a-
quand on
e l'une ou
pas expli-
es analyses
les mêmes
es propor-
loin que je
e précision
eaucoup de

alysé d'une
travaux ont
e la farine ;
re les falsi-
bstance ali-
s le but de
es du blé,
tée, l'ami-
r ces diffé-
ssible d'en

déduire la composition normale d'une seule v
ment; cette composition varie d'ailleurs consi
tantôt pour l'un, tantôt pour l'autre de ses él
l'espèce de blé et surtout selon la nature du
du sol, etc.

J'ai cherché à combler en partie cette lacun
aussi complétement qu'il m'a été possible d
certain nombre d'échantillons de blé, d'or
tique, représentant à peu près les principale
trouve dans le commerce. Je me suis attaché
la proportion de chacun de leurs éléments. I
ce but, j'ai employé, tantôt des méthodes
j'ai discuté la valeur, tantôt des procédés n
nalyse exacte de substances alimentaires au
que le blé par le nombre et par la nature
cipes constituants, présente, dans son ex
de difficultés pour que je puisse me flatte
plus à revenir sur les résultats auxquels je s
difficultés, qui tiennent essentiellement à
des procédés analytiques dont nous disposons
pour séparer les unes des autres les substanc
mie organique désigne sous le nom de *subst*
sont assurément de nature à rebuter beau
vateurs, d'autant qu'une analyse exacte de
promet, à celui qui l'exécute, aucun résultat
ni bien inattendu. Néanmoins, lorsqu'on voi
que le commerce et l'industrie savent toujo
connaissance de nouveaux moyens chimique
à établir, d'une manière plus exacte, la na
duits de consommation générale; lorsqu'on c
pour arriver à la solution de cette importa
établir le prix réel d'une substance aliment
avant tout, déterminer avec précision la nat
portion des différentes substances qui la com
lité du résultat donne l'espoir et la patience
les difficultés qu'on rencontre pour l'obtenir.

Dans le blé et dans les autres c
sont nombreuses. On sait que les pri
2° l'amidon; 3° les matières azotée
4° les matières azotées solubles dan
non azotées solubles dans l'eau; 6°
7° la cellulose; 8° les sels minéraux

Les matières azotées insolubles s
ten, qui contient, en outre, plusieu
nature de ce produit est donc compl
des matières qui composent chacun c
d'établir: ainsi, les substances non
sistent en dextrine, et, d'après bea
gomme et en glucose; en sorte que
est encore beaucoup plus complexe
d'après cette énumération. Mais, av
lément chacun des éléments consti
savoir en séparer ceux qui présenten
tranchés, comme la présence ou l'al
lubilité ou l'insolubilité dans l'eau,

C'est le problème, posé dans ce
j'ai cherché à résoudre.

Le seul chimiste qui, à ma conn
déterminer la composition du blé, p
est M. Rossignon. Les résultats de
gnés dans le troisième volume du *C*
M. de Gasparin. Ces résultats, qui p
de vingt-cinq sortes de blés, s'écart
sieurs points importants, de ceux au
Les différences s'expliquent, en par
mêmes que présentent, dans leur c
breuses variétés de froment; mais c
évidemment, des méthodes d'analys
ployées l'un et l'autre. Je reviendra
cours de ce Mémoire.

Le travail le plus complet qui a
position de la farine de froment est

celui que Vauquelin a publié en 1822 (1). Quoiqu
position du blé ne puisse pas se déduire de celle
rine qui en provient, il n'est pas possible de ne
compte de ce travail, lorsqu'on s'occupe de l'a
céréales. Il porte le cachet de cet esprit d'inv
patient et consciencieux qu'on retrouve dans tou
vaux de ce célèbre chimiste; mais, comme il a
la plupart des travaux analytiques, ces recherches
et les résultats qu'elles représentent ne peuvent
considérés aujourd'hui que comme approximati
la quantité d'eau, que Vauquelin estime être de 10
dans les farines, est dosée trop bas, par suite d'u
cation qui, très-certainement, ainsi que M. Bo
l'a déjà fait observer, a dû être imparfaite. La d
tion du gluten, qu'il a exécutée en malaxant la f
un filet d'eau, est loin d'être exacte. On sait a
que, quel que soit le soin qu'on apporte à cette
on perd une certaine quantité de gluten, qui s'é
l'amidon, tandis qu'il reste de cette dernière
avec le gluten qu'on recueille. En outre, la dess
ce gluten est longue et difficile, et il est certai
même que celle des farines, elle a été incomplèt
lin n'a pas déterminé la matière grasse, ni la mat
soluble dans l'eau, etc.

M. Boussingault a consigné, dans son *Écono*
l'analyse de vingt-quatre sortes de farines de fro
qui concerne le point le plus essentiel de ce ge
lyse, la proportion des matières azotées. Ces b
été récoltés dans la même année au Jardin des
cultivés, par conséquent, dans des conditions
rables, et parfaitement identiques. Les matières
été estimées par le procédé qu'on doit considé
étant le plus exact, le dosage de l'azote.

---

(1) *Journal de Pharmacie*, tome VIII, page 353.

Plusieurs autres chimistes se sont occupés d
nation de quelques-uns des éléments du bl
MM. Dumas, Boussingault et Payen celle
grasses contenues dans plusieurs échantillon
farine et de son (1); M. Krocker s'est occupé
tion de l'amidon contenu dans les céréales (2)
a déterminé la quantité d'azote de quelques é
blé; ces analyses font partie d'un travail consi
chimiste a publié sur la quantité d'azote con
grand nombre de substances végétales; M. I
senté, il y a quelques semaines, à l'Académ
sur la proportion d'eau et de ligneux conten
dans ses principaux produits. Enfin, l'exam
de blé a été le sujet de plusieurs recherches.

Les analyses que je vais rapporter ont é
échantillons qui représentent à peu près
variétés qui, soit par leur composition, s
portance commerciale, peuvent être consid
types. La plupart m'ont été donnés par
qui a mis à ma disposition, avec un emp
lui suis infiniment reconnaissant, des éch
tiques, provenant, soit de ses cultures, s
avec des agronomes étrangers; d'autres
à l'intéressante collection que mon r
M. O. Leclerc Thouin, avait formée p
culture qu'il professait au Conservatoir
Enfin, M. P. Darblay m'a remis qu
qu'il considère comme étant ceux des
particulièrement sur le marché de I

Pour analyser chacun de ces blés,
voit, à des sources respectables, j'

---

(1) Recherches sur l'engraissement des be
(*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t
(2) *Annuaire de Berzelius*, 8e année, page 2

moudre 50 à 100 grammes, tantôt dans un petit moulin à café, tantôt dans un moulin portatif, qui, dit-on, a fait la campagne de Russie, et qui se trouve parmi les modèles du Conservatoire des arts et métiers; ce moulin se compose, dans ses parties principales, de deux disques en fonte, cannelés, dont l'un reçoit un mouvement de rotation à l'aide d'une manivelle, et frotte contre l'autre qui est fixe: il permet d'obtenir à volonté une mouture fine ou grossière, selon que les meules sont plus ou moins rapprochées.

Cette mouture a été soumise à l'analyse sans qu'on l'ait séparée en farine et en son. J'ai préféré opérer de cette manière plutôt que de tenter une séparation qui entraîne toujours une certaine perte, même quand on opère en petit, ainsi que M. Boussingault en a fait l'observation. On doit admettre, d'ailleurs, qu'il n'existe aucun rapport entre la nature et la quantité des produits que le tamisage fournit quand on opère sur une petite échelle, et ceux que donne le blutage fait en grand, lequel présente lui-même des variations considérables, qui proviennent beaucoup moins de la nature des grains que des procédés qu'on emploie pour les moudre. J'ai néanmoins examiné, comparativement, de la farine et du son provenant des mêmes variétés de blé, mais avec la conviction que les résultats que j'ai obtenus ne représentent que le sens des résultats qu'on obtiendra quand on examinera, par des moyens analogues, la farine et le son des mêmes variétés de blé obtenus industriellement.

D'après les résultats de mes analyses, qui se trouvent consignés dans le tableau qui termine ce Mémoire, les nombres suivants expriment la composition moyenne du blé :

Eau...........................	
Matières grasses	
Matières azotées insolubles (gluten)....	
Matières azotées solubles (albumine)....	
Dextrine..........................	
Amidon	
Cellulose.........................	
Sels minéraux.	

Comme la valeur de ces nombres est e
donnée à celle des méthodes d'analyses qu
il importe de discuter ces méthodes.

Détermination de l'eau contenue dan
Elle a été faite en desséchant, dans l'
M. Gay-Lussac, 5 à 10 grammes de l
après qu'il a été moulu. La matière
à 120 degrés, a été pesée à plusieurs
que son poids restât constant.

L'examen du tableau dans lequel son
lyses de quatorze sortes de blés, montr
perdue varie seulement entre 13,2 et
blés nouvellement récoltés renferm
20 pour 100 d'eau. Contrairement à
ment admise, je n'ai pas trouvé plu
tendres que dans les blés durs. Ce
pas, comme conséquence, que les farin
contenir également la même quantité
que les farines qui proviennent des b
plus d'eau et s'altèrent plus rapidem
durs; car cette eau, qui, dans les fa
dans la proportion de 16 à 20 pour
portion beaucoup plus forte dans
empruntée en partie à l'atmosphère
travail de la mouture; cet emprun

quent, proportionnel à l'état de division de la substance farineuse, qui est ordinairement plus grand pour les blés tendres que pour les blés durs. Quant à l'altération spontanée que les blés éprouvent dans nos climats, alors même qu'on les conserve dans des vases hermétiquement fermés, altération qui est également plus prompte pour les blés tendres que pour les blés durs ou cornés, je crois qu'il faut l'attribuer moins à la quantité d'eau que ces blés contiennent qu'à la nature peu homogène des grains de blé tendre comparée à celle des blés durs.

Matières grasses. — J'ai apporté un très-grand soin au dosage des matières grasses contenues dans le blé; il a été fait en traitant le blé par l'éther, tantôt dans l'excellent appareil à distillation continue qu'on doit à M. Payen, tantôt dans des tubes fermés par un bout à la lampe d'émailleur, et par l'autre avec un bouchon en verre usé à l'émeri : souvent j'ai employé ces deux méthodes pour le même blé. La dernière exige plus de temps, et entraîne une plus grande perte d'éther; mais elle permet, quand on opère par décantation, de dessécher dans le vide, à une température constante, la matière épuisée par l'éther, sans qu'il soit nécessaire de la sortir du tube; la perte qu'elle a éprouvée sert de contrôle au poids de la matière grasse qu'on a recueillie.

L'éther qu'on emploie à la détermination de la matière grasse contenue dans les produits de la nature du blé, doit être rectifié, et surtout parfaitement privé d'eau; ces produits doivent être également très-secs. Cette double précaution est très-importante à observer; en la négligeant, on s'expose à commettre dans cette opération, en apparence si simple, des erreurs considérables. Lorsqu'on traite, en effet, du blé non desséché par de l'éther ordinaire, on dissout non-seulement la matière grasse, mais en même temps une certaine quantité des matières solubles dans l'eau qui est fournie tant par le blé que par l'éther même. On sait que

le tanin de M. Pelouze se prép
ditions, qu'il faut écarter soig
de cette espèce. En outre, les
par l'éther, doivent être divis
soumis à de nouveaux traitem
le résidu ne fournisse absolu

La proportion des matières
différentes espèces de blé vari
lyses : onze échantillons ont do
matières; le blé de Pologne en
1,8, et celui de Tangarock 1,9
blent confirmer l'opinion géné
durs contiennent plus de ma
tendres, opinion qui s'appuie
exécutées par MM. Dumas, Bo
blés durs de Venezuela et d'Afr
2,1 pour 100, et le second 2,6 p
Cependant, je dois faire remar
ou demi-durs, tels que le blé
Midi, ont fourni seulement 1,
tandis que, dans un sens opposé
en contient, d'après M. Pay
d'autant moins convaincu que
ment entre les blés durs et les b
que des vendeurs peu scrupuleu
blé avec de l'huile, dans le bu
glacé qui en rend le débit plus
toilette est également en usage
tamment pour la graine de trè
qui ont donné la plus forte pr
avaient été pris dans le comm
avaient une origine bien auth
naient des cultures de M. L. Vi

Substances solubles dans l'ea
stances que les céréales aband

par l'eau, on a rangé, jusque dans ces dernier
sucre ou plutôt le glucose. D'après Vauqueli
d'un blé tendre d'Odessa contient 8,5 pour 10
sucrée, et toutes les farines qu'il a analysées en
des quantités notables. La théorie de la ferme
naire s'accommode très-bien de l'existence du s
farine ; car on admet que c'est sous l'influence
formation de ce sucre en alcool et en acide carl
la farine lève, quand elle est mise en pâte av
du levain ou de la levûre de bière.

Il y a plusieurs années qu'à l'occasion du pro
rimétrique que j'ai fait connaître à l'Acadé
cherché à doser la quantité de glucose qu'o
exister dans les céréales. Je fus fort surpris
trouver dans le blé ni dans l'avoine. On sait qu
cédé consiste à déterminer par un essai alcali
quantité de chaux éteinte qui est dissoute par
sucrée, quantité qui est proportionnelle au po
contenu dans cette liqueur. En traitant par l'ea
mes de ces farines, qui provenaient de grains
mes yeux, puis par la chaux éteinte les dissolut
blement rapprochées au bain-marie, la chaux
soute en quantité sensiblement plus grande q
pure. De plus, ces dissolutions ne fermentent p
les met en contact avec la levûre de bière.
M. Clerget a examiné, sur ma demande, à l'ai
nomènes de polarisation découverts par M. Bio
tie des liqueurs provenant du lavage de la fari
diais de mon côté; il n'a pu y découvrir la
glucose; il a seulement constaté que ces liqu
naient de la dextrine.

Ainsi le blé et l'avoine ne contiennent pas
M. Mitscherlich et M. Furstenberg sont arriv
résultat, en employant d'autres méthodes, pou
pour le son de froment. Quoique ces expérien

été faites sur du blé qui venait d'être moul
pas absolument que le glucose n'existe pas,
rines conservées plus ou moins longtemps,
rines avariées, je suis porté à croire que l
panaire peut se développer sans qu'il préex
farineuse une quantité appréciable de gluco
en effet, qu'une pâte préparée avec 125 gr
fraîche, 75 grammes d'eau et 10 gramn
bière, ne contient aucune quantité de gl
quand on vient à l'examiner pendant qu'e
lever. Il est possible que la dextrine se t
ment en alcool et en acide carbonique,
passage à l'état de sucre ne puisse pas se
étant détruit par le ferment au fur et à
duction.

Quant à l'existence de la dextrine,
révoquée en doute; elle est rendue ma
des appareils de polarisation; elle est,
par son passage à l'état de glucose au r
d'eau qu'on fait arriver dans le liquide
de la farine, liquide auquel on a ajou
d'acide sulfurique. Enfin son existence
duire des anciennes expériences de Va
staté que la gomme, qu'on rangeait pa
la farine, doit être rayée de ce nomb
prétendue gomme, traitée par l'acide
l'acide oxalique, mais point d'acide m

En même temps que l'eau dissout
dans la farine, ce liquide sépare u
présente tous les caractères de l'alb
de cette matière n'avait pas encore
combler cette lacune, j'ai analysé le
poids connu de blé, déjà dépouillé d
l'évaporant à une douce températur
110 degrés le résidu qui, étant pesé

des matières solubles contenues dans le blé; enfin en déterminant la quantité d'azote contenue dans ce résidu. J'ai admis, avec MM. Dumas et Cahours, que cette albumine, de même que les autres matières azotées du blé, contient 16 pour 100 d'azote. C'est en partant de cette base que j'ai calculé mes analyses. Comme il eût été fort long de déterminer pour chaque espèce de blé la proportion de matière azotée contenue dans les produits solubles, j'ai fait cette opération pour un certain nombre d'échantillons de blés durs et de blés tendres; et ayant trouvé que cette proportion, qui varie d'ailleurs très-peu, représente en moyenne le cinquième du poids de ces produits, j'ai soustrait des produits solubles, qui ont toujours été déterminés pour chaque blé, le cinquième de leur poids, que j'ai attribué à l'albumine.

Matières azotées. — On admet généralement que la valeur nutritive des aliments peut être estimée d'après la proportion des matières azotées neutres qu'ils contiennent. Aussi j'ai attaché une grande importance à fixer exactement cette proportion pour les blés que j'ai étudiés.

Le seul procédé qui puisse être considéré comme exact est celui qui consiste à calculer la proportion des matières azotées d'après la quantité d'azote qu'elles fournissent, soit à l'état de gaz, soit sous forme d'ammoniaque. Mes premières analyses ont été faites en employant l'ancien procédé, c'est-à-dire en recueillant l'azote à l'état gazeux. Plus tard, ayant apporté au procédé de MM. Will et Varrentrapp des modifications qui le rendent plus rapide et plus pratique sans lui rien ôter de son exactitude, j'ai dosé l'azote en recueillant dans un volume connu d'acide sulfurique titré l'ammoniaque qui provient de la combustion du blé par un mélange de chaux et de soude caustiques, et en déterminant par une dissolution mesurée de saccharate de chaux la quantité d'acide sulfurique que l'ammoniaque avait saturée, et par conséquent la quantité même de cet ammoniaque. Ce n'est qu'après de nombreuses expériences synthétiques

et comparatives que j'ai adopté ce
qu'une longue pratique me permet
les résultats qu'à l'époque à laquelle
l'Académie, je crois avoir le droit
seulement son exécution est infinin
prompte et moins dispendieuse que c
mais même que les résultats qu'il fo
plus exacts. Le procédé de dosage c
ration de ce corps sous forme de ga
l'inconvénient de fournir généralen
n'en contient la substance azotée so
excès de gaz, qui est tantôt de l'hyd
azote, quelquefois même de l'azote
tube quand celui-ci n'est pas entière
dinairement un mélange de ces gaz
circonstances qu'on peut écarter à fo
cautions, mais qui deviennent presqu
est obligé d'exécuter une longue série
s'agit de déterminer la composition
pures, contenant 15 à 16 pour 100 d'az
de gaz n'influe pas sensiblement sur le
une erreur de quelques millièmes en
l'azote. Mais il n'en est pas de mêm
substances organiques, qui, comme le
lement 2 à 3 pour 100 d'azote ; car, co
représente une cause d'erreur constan
faible quantité de gaz, elle occasionn
l'analyse une grande perturbation,
que la substance elle-même contien
outre, les azotates contenus dans cer
nissent, par ce procédé, de l'azote q
qui appartient à la substance organiq
n'existe aucun moyen de doser sépar
ils se trouvent en très-petite quantité
procédé que j'emploie ne fournit pas

l'azote contenu dans les azotates. Ceux-ci ne so
composés, au moins de manière à fournir de l'amı
par le mélange alcalin qui sert à brûler la substa
nique.

Pour tous ces motifs, je suis porté à croire qu
mination de l'azote, et, par suite, des principes
végétaux, est plus exacte par la méthode que j'a
que par celle dont on se sert habituellement. J
pas, d'ailleurs, qu'elle ne soit appelée à rempl
rement l'ancienne méthode, sauf dans les cas
l'azote se trouve à l'état d'acide azotique, d'acid
tique ou d'un autre composé oxygéné. Les chimi
adopté le procédé que j'ai suivi sont tous d'acc
exactitude et sur sa simplicité d'exécution, qui e
points, comparable à celle d'un essai alcalimét
jouterai qu'un travail qui comporte une série no
dosages d'azote, comme celui que je présente auj
l'Académie, devient tellement long, pénible et d
quand on dose l'azote à l'état de gaz, que son ex
devient, sinon impossible, au moins fort difficile

J'ai conservé le nom de gluten aux matières
solubles dans l'eau, quoique ces matières ne so
gluten proprement dit, cette dernière substance
toujours une certaine quantité d'huile sans laqu
peut pas être isolée de la farine. Il est entendu d'a
j'ai soustrait du poids total de la matière azotée,
le dosage de l'azote sous forme d'ammoniaque, le
matière azotée soluble ou de l'albumine végéta
estimé, d'après la moyenne de plusieurs analyse
la partie soluble du blé, au cinquième du poi
partie.

En réunissant le gluten et l'albumine végéta

(1) Depuis la rédaction de ce travail, j'ai appris de M.
mon procédé de dosage de l'azote était généralement employé
pour l'essai des engrais.

dire le mélange des différentes mat
dans le blé, j'ai trouvé, ainsi que
riences antérieures aux miennes, q
considérablement dans les différen
quelquefois du simple au double.
selle blanche de Provence m'a don
tières azotées, un blé d'Égypte, p
M. L. Vilmorin, à Verrières, renfe
matières.

J'ai pu constater aussi, par l'ex
tillons de blé bien authentiques, le
sition que les circonstances atmosp
subir à la même espèce de blé, cult
rain, dans des conditions de fumur
possible. M. L. Vilmorin m'a remis
poulard bleu conique, récolté à Ve
une année de sécheresse moyenne;
100 de matières azotées. Le même bl
une année très-sèche, renfermait 18,1

Quoique ces blés appartiennent
rées comme demi-dures, ils ont do
matières azotées notablement plus c
tres blés durs; de sorte que, dans mon
que l'on admet comme existant entre
blés durs, sous le rapport de la comp
repose pas sur des fondements bien so
que les matières grasses se trouvaient,
mêmes proportions dans les uns comm
en est de même pour les matières
analyses; ainsi le polish odessa, le n
fourni plus d'azote que le blé de Tanga
pas qu'il n'existe absolument aucune d
rapport de la composition, entre les blés
les blés les plus durs; mais cette différen
quand il s'agit de comparer ces derniers a

Je crois que, dans tous les cas, il faut la chercher
plus dans la structure anatomique du grain qu
composition chimique.

Voici, d'ailleurs, la proportion des matières
solubles et insolubles, fournies par les blés que j'ai
pour 100 parties :

Touselle blanche de Provence....	9,8	(gluten et
Blé d'Espagne..................	10,5	
Poulard roux..................	10,6	
Blé blanc de Flandre...........	10,7	
Blé Hérisson..................	11,6	
Hardy White	12,5	
Banat tendre..................	13,4	
Tangarock.....................	13,6	
Polish Odessa.................	14,3	
Poulard bleu conique (année moy.).	15,3	
Mitadin du Midi................	16,0	
Poulard bleu conique (année très-sèche)....................	18,1	
Blé d'Égypte..................	20,6	
Blé de Pologne................	21,5	

En comparant mes analyses, sous le rapport
portion de matière azotée, aux analyses de farin
ment qui ont été exécutées par M. Boussingault,
quera que les quantités de gluten et d'albumine fou
ces farines sont notablement plus considérables
que j'ai trouvées dans le blé. En effet, tandis que
mes analyses, le blé contiendrait en moyenne 14,4
de substances azotées, les farines analysées par
singault ne renfermaient pas moins de 21,8 pour
mêmes substances, en moyenne. Ces différences
rables tiennent à deux causes : d'abord, M. Bou
a analysé des farines, c'est-à-dire du blé privé de
lose et d'une partie de sa matière grasse, car cell
en plus grande quantité dans le son que dans la fa
suite il fait remarquer que « tous les blés dont l

» ont été soumises à l'analyse avaien
» un sol riche, circonstance qui exerc
» directe sur l'augmentation du gluten
blés que j'ai analysés ont été, au contr
parmi les espèces les plus répandues

J'ai cherché à me rendre compte des
présenter la détermination des matièr
lon qu'elle est faite à l'aide du procédé
dire du dosage de l'azote, ou bien selon
en pesant le gluten obtenu par le malax
un filet d'eau. Ce dernier procédé, qui
la première fois, en 1742, par Becca
logne, auquel on doit la découvert
Vauquelin a suivi pour ses analyses
quand il est employé dans de bonnes
tats qui s'écartent assez peu de ceux
méthodes plus parfaites. Ces conditio
ressantes à déterminer : on sait déjà qu
à 100 grammes de farine pour en r
proportion de gluten ; quand on opèr
proportionnellement d'autant plus, qu
farine. Il faut, en outre, que la farine
tact avec l'eau n'ait pas été conservée
sec ; si elle a été desséchée au feu, la
devient difficile, et la quantité qu'o
blement moindre que celle qui est fou
desséchée. J'ai desséché, à 120 degrés
rine, et j'en ai fait une pâte, en sui
ordinaires pour en extraire le glute
courte et se brisait en menus morcea
qui avait été faite avec 100 grammes de
desséchée était liante : il a fallu la con
à quinze heures pour la rendre élastiq
retirer le gluten qui, d'ailleurs, était
Elle a fourni 7,5 pour 100 de gluten se
farine non desséchée a donné 9 pour

substance, laquelle a été obtenue une heure après q
farine avait été mélangée avec l'eau.

Une autre expérience m'a dévoilé l'influence que la
tière grasse de la farine exerce sur la préparation du glu
et, par suite, sans nul doute, sur la confection du pain
a traité par l'éther sulfurique 2 à 300 grammes de fari
froment dont on avait d'avance constaté la bonne quali
en retirant le gluten qu'elle renfermait. Une partie de
farine, ainsi dépouillée de sa matière grasse, a été séc
l'air, puis à une douce température; enfin elle a été a
donnée à l'air pendant quelques jours. La pâte qu'on a
en la mélangeant avec de l'eau, a été d'abord conservée
dant une heure dans un endroit chaud; mais, comme el
devenait pas liante, l'extraction du gluten a dû être re
au lendemain. Malgré ces précautions, cette pâte, ma
sous un filet d'eau avec les soins habituels, n'a pas l
dans la main de l'opérateur la moindre quantité de glu
toute la masse s'est délayée sous forme d'une émulsio
vonneuse, dans laquelle la matière azotée est restée
mement mélangée avec l'amidon.

Un essai d'une autre nature a été fait dans le bu
rechercher si la très-petite quantité de matière grasse q
trouve dans la farine suffit pour retenir à l'état plast
la totalité du gluten qui s'y trouve; car je ne doute
d'après l'expérience que je viens de rapporter, que
matière reste tout entière avec la matière azotée insol
à laquelle elle sert, pour ainsi dire, de lien. A 100 gram
de farine ordinaire, dont un échantillon avait don
pour 100 de gluten sec, on a ajouté 4 grammes de mat
grasses extraites de la farine elle-même. Le mélange a
long et difficile à exécuter; puis cette farine, qui conte
5 pour 100 environ de matières grasses, traitée par l'
a fourni une pâte qu'un battage prolongé pendant une h
n'a pas rendue liante. Cette pâte, conservée pendant q
ques heures, a donné du gluten; mais il fallait opérer

beaucoup de soin, car elle se divis
tombait en débris : les morceaux r
Ce gluten n'était pas élastique. L
ont donné $8^{gr},9$ de ce gluten à l'éta
moindre quantité, malgré l'excè
celle qui a été fournie par la mêm

Ainsi la matière grasse que la
grain du blé s'y trouve dans une
n'est pas possible d'en changer la p
cette céréale dans ses propriétés les
point sur lequel j'aurai occasion d
étudiant la composition du son de

Amidon. — Pour compléter l'an
concerne ses principaux éléments c
à parler du dosage de l'amidon et
dans le blé. Quant aux sels minéra
par l'incinération d'un grand nombr
j'ai constaté que leur poids varie en
L'analyse de ces sels présente de nom
je me propose d'entretenir bientôt l'

La détermination exacte de l'ami
pleine de difficultés. Le procédé de Vau
à recueillir et à peser, après dessicca
reste après la séparation du gluten, ne p
pour le blé, car l'amidon serait mélang
imparfait qu'il est, je le crois encore
autre procédé connu quand il s'agit d'ar
bien qu'il soit constaté qu'il reste de l'am
et du gluten dans l'amidon. Je le crois
la méthode employée par M. Krocker, q
cemment de la détermination de l'amidon
certain nombre d'aliments. M. Krocker
en sucre au moyen de l'ébullition en pré
quantité d'acide sulfurique; puis il trans
alcool et en acide carbonique au moyen

eau, et le glu
nt pas se soud
ammes de far
conséquent u
ière grasse, q
ion graissée.
déposée dans
mesure, qu
n sans modif
ieuses. C'est
plus tard, e

blé, en ce q
nts, il me res
lulose conten
j'ai détermine
ntillons de blé
et 2 pour 100
difficultés don
ie.
une opération
n, qui consiste
l'amidon qui
s être employé
c le son. Tout
férable à tout
r des farines,
dans le gluten,
ut supérieur à
est occupé ré-
ntenu dans un
ertit l'amidon
d'une petite
e le sucre en
la levûre de

bière. C'est en recueillant cet acide carboni
appareils convenablement disposés qu'il a dédu
poids de cet acide, la proportion d'amidon c
les substances qu'il a analysées.

Ce procédé offre l'inconvénient de transfor
non-seulement l'amidon, mais aussi la dextr
dans différentes graines, notamment dans le
que l'acide carbonique produit par la sacchari
dextrine rend l'estimation de l'amidon trop él
dant les nombres donnés par M. Krocker semb
une proportion d'amidon plus faible que celle q
nairement dans le blé; ce qui provient, sans dou
titudes bien connues que présente le procédé
tation appliqué au dosage du sucre. Le procéd
serait assurément beaucoup plus exact et plus

J'ai cherché à déterminer l'amidon conten
par deux méthodes : 1° en transformant en suc
de l'acide sulfurique très-dilué, l'amidon co
blé, celui-ci étant déjà dépouillé des matières
matières solubles dans l'eau qu'il contient, et
résidu qui consiste en matières azotées insolu
lulose; 2° en opérant la même transformati
de la diastase, et en pesant également ce q
que l'action de cette substance a été longtem
Dans l'un et dans l'autre cas, l'action a
jusqu'à ce que le résidu cessât de colorer en
lution aqueuse d'iode. Pour opérer la sacch
l'amidon au moyen de l'acide sulfurique, on
qui tient en suspension le blé lavé et dépouillé
grasse quelques gouttes seulement d'acide sul
on fait passer dans la liqueur un courant de
Si l'on prend soin d'arrêter l'opération aussi
l'amidon a disparu, le résultat qu'on obtien
résidu lavé et desséché à 110 degrés est exac
de l'amidon qui est fourni par la perte que le b

ajouté au poids des autres substanc
dosées séparément, représente à très-
de la matière employée. Mais si l'actio
est prolongée trop longtemps, une p
tière azotée devient soluble, et, pa
l'amidon est trop élevé de quelques c

Le procédé de dosage par la diastas
beaucoup d'auteurs comme fournissa
présente l'inconvénient contraire. Il
midon lavé à l'eau, privé de matière
par son contact avec l'eau chaude, c
infusion d'orge germée, et à prolong
pérature de 50 à 60 degrés, jusqu'à
bleuisse plus par l'iode. Il faut plusie
à ce résultat, quoique j'aie constat
d'amidon fortement colorée par l'iod
décolorée quand on la mélange avec l
germée; mais comme la température
tière se désagrége lentement, et mêm
il reste toujours une certaine quantit
que la diastase n'atteint pas, et qui se
dans le résidu insoluble, alors même
plus la présence de l'amidon. Aussi
étant plus fort qu'il ne devrait être
midon, représentée par la différence
faible.

Je ferai d'ailleurs remarquer qu'ay
autres éléments du blé, je puis calcul
proportion d'amidon. Mais j'aurais p
position un procédé qui me permît d
exactitude. Ce procédé reste à décou
transformant en glucose, au moyen
l'amidon de la farine bien lavée, et e
duit à l'aide de l'appareil de polarisa
arriverait à de meilleurs résultats c

procédé connu, en admettant que la matière azotée re soluble n'exerce aucune action sur la lumière polarisé

Quoi qu'il en soit, les nombres que j'ai obtenus par de la transformation de l'amidon en glucose, diffèr peine de quelques centièmes de ceux qui sont déduit le calcul, c'est-à-dire par la quantité qu'il faut ajoute principes du blé que j'ai dosés directement pour com le poids de la matière employée. J'ai donc lieu de les sidérer comme exacts. Ils tendent à prouver que la tité moyenne d'amidon contenu dans le froment ne d pas 64 pour 100. Ce résultat, qui s'accorde avec cel M. Boussingault a déduit d'une analyse de froment q a donné 63,2 d'amidon, diffère de celui qui a été o par M. Krocker, qui n'estime qu'à 56, 52 et 53 pou la quantité d'amidon contenue dans trois échantillo froment qu'il a étudiés. Il s'écarte beaucoup plus, da sens opposé, des nombres obtenus par M. Rossigno sont consignés dans le savant ouvrage de M. de Gas M. Rossignon a trouvé, en effet, dans les vingt-cinq é tillons de blé qu'il a analysés, des quantités d'amidon cellulose comprises entre 78 et 87,5 pour 100; la mo de ces analyses donne 81,4 pour ces deux subst J'ignore de quelle manière ces résultats ont été obt mais, quelle que soit la part qu'on fasse à la cellulos résultats sont impossibles; car, en tenant compte du des matières azotées déterminées par M. Rossigno conduisent à cette conséquence, que le blé serait comp matières azotées, d'amidon, de cellulose et de 1 cen au plus de dextrine, de sucre et de matières miné Aussi il m'est permis d'affirmer que ces résultats ont en erreur M. de Gasparin, quand cet illustre agronon après les avoir cités : « Ainsi la quantité de matière
» peut descendre de 20,5 à 12, et le complément
» chiffre donne à peu près l'amidon, car on voit
» masse des autres composés est presque insensible

existe dans le blé, sous forme d'eau, de mat
de dextrine et de sels minéraux, au moins 25
substances que M. Rossignon a oublié de men

Cellulose. — La détermination de la cellul
dans le blé m'a longtemps arrêté, car aucun
fait connaître, jusqu'à ce jour, un procédé q
arriver. M. Millon, qui s'occupait en même t
du dosage de cette substance et qui a adressé,
jours, à l'Académie, les résultats analytiqu
est arrivé, n'indique pas, dans l'extrait d
qui a été publié dans les *Comptes rend*
démie des Sciences, la méthode qu'il a
démontrer que la proportion de cellulose
au son et à la farine est fort exagéré
d'accord avec M. Millon sur le sens des
travail, je suis arrivé à d'autres résultats
employant probablement une autre métho
Quand son procédé sera connu, il faudra
au mien, et cette comparaison n'est pas
la détermination exacte de la cellulose infl
beaucoup sur la composition qu'on attr
à la plupart des végétaux utiles.

C'est en étudiant l'action que l'aci
à différents degrés de concentration,
des matières contenues dans le froment.

---

(1) En déduisant des analyses de M. Rossigno
du blé, on arrive aux nombres suivants :

Matières azotées............	
Amidon et cellulose.........	
Dextrine..................	
Sucre....................	
Matière grasse.............	
Sels.....................	
Perte....................	

à employer le procédé que je vais décrire. J'ai constaté qu'en mettant en contact l'amidon, le gluten sec et même humide avec de l'acide sulfurique contenant 6 équivalents d'eau, préparé, par conséquent, en ajoutant à 100 parties d'acide sulfurique ordinaire 91,8 parties d'eau en poids, ces différents corps sont dissous, surtout si l'on maintient le mélange pendant quelque temps de 70 à 80 degrés. L'amidon est transformé en glucose, les matières azotées insolubles qui constituent le gluten se transforment d'abord en des produits solubles dans l'acide sulfurique employé, qui s'en séparent sous forme de flocons quand on vient à ajouter de l'eau à la liqueur acide, mais qui y restent dissoutes quand on ajoute à celle-ci une certaine quantité d'acide acétique. De plus, ces matières deviennent entièrement solubles dans l'eau, quand le mélange acide a été maintenu pendant un peu plus longtemps à une température voisine de l'ébullition de l'eau. On essaye donc cette liqueur de temps à autre, et l'on cesse de la chauffer lorsqu'elle ne se trouble plus par l'addition de l'eau.

En mettant du blé moulu en contact, pendant vingt-quatre heures, avec l'acide sulfurique à 6 équivalents d'eau à la température ordinaire, la pâte qu'on obtient d'abord finit par se liquéfier ; elle devient translucide. Elle offre une coloration violette qui résulte, je crois, de l'altération que la matière grasse subit de la part de l'acide sulfurique : en chauffant ce liquide pendant quelque temps, il devient noirâtre, cette altération devenant plus profonde. Cette couleur, de même que la précédente, disparaît par l'addition de l'eau ; le liquide contient en suspension la cellulose qui provient tant de l'enveloppe extérieure du grain que de ses cellules intérieures. On lave sur un filtre cette cellulose qui est comme pulpeuse, d'abord avec de l'eau chaude, ensuite avec une dissolution de potasse caustique qui lui enlève une partie de la matière grasse et une matière brune qui se trouve en abondance dans ce

résidu : après un nouveau lavage à l'eau chaude
acétique faible, puis à l'eau, enfin à l'alcool et
on dessèche à 110 degrés le filtre dont on a fait la
un filtre de même papier, auquel on a fait subir l
lavages en y passant les liquides provenant des
opérations que je viens de décrire. L'augmentation
qu'il présente indique la quantité de cellulose fou
la matière analysée.

En examinant au microscope la cellulose obtenu
procédé, il m'a été impossible d'y découvrir autr
que cette matière elle-même qui se présente sous f
cellules très-allongées, très-minces, mais nullement
Le tissu qui se trouvait à l'intérieur du grain se
du tissu cellulaire intérieur en ce que ce dernie
rement incolore, tandis que l'autre présente
coloration brune, surtout quand il provient de
ou des blés durs. La cellulose de l'enveloppe co
également plus épaisse.

Le procédé que je viens de décrire pour d
cellulose me paraît applicable au dosage de c
dans la plupart des végétaux. Il serait poss
que la cellulose peu agrégée que contie
plantes, puisse être dissoute, au moins en p
sulfurique à 6 équivalents d'eau, lequel
tère pas le papier à filtre, car il filtre à tr
le perforer. On pourrait, dans ce cas,
un peu plus faible qui, très-probabl
encore à chaud et même à froid toute
gétales qui accompagnent la cellulose.

Le blé moulu, traité par ce procédé
tions de cellulose beaucoup plus pet
suppose généralement y exister. Je ci
nombres que j'ai obtenus :

21gr,5 de blé blanc de Flandre ont
soit 1,8 pour 100.

15 grammes de blé poulard (année moyenne) ont laissé 0,225 de cellulose; soit 1,5 pour 100. Une autre analyse a donné 1,9 pour le même blé.

15 grammes de blé Hardy White ont laissé 0,235 de cellulose; soit 1,5 pour 100.

15 grammes de mitadin du Midi ont laissé 0,220 de cellulose; soit 1,4 pour 100.

42gr,50 de blé de Tangarock ont laissé 1,004 de cellulose; soit 2,3 pour 100.

300 grammes de blé déjà désagrégé par l'acide sulfurique et la vapeur d'eau provenant de quatre sortes de blé ont laissé 4,500 de cellulose; soit 1,5 pour 100.

Ces analyses montrent que la quantité de cellulose contenue dans le froment est beaucoup moindre que celle qu'on y admet généralement. Je crois qu'elles ont encore fourni une quantité trop considérable : car il m'a été impossible d'obtenir ce produit parfaitement incolore, malgré l'emploi réitéré des dissolvants. Cette cellulose représente d'ailleurs, évidemment, non-seulement l'enveloppe corticale du grain, enveloppe que le son laissé par le blutage retient en presque totalité, mais aussi la cellulose intérieure des grains de blé. Cette dernière doit passer dans la farine, mais elle s'y trouve en si petite quantité, que sa détermination exacte me paraît être impossible. La faible proportion de cellulose que j'ai trouvée dans le blé m'a conduit à rechercher celle qui se trouve, pour ainsi dire, concentrée dans le son. J'ai traité, par l'acide sulfurique à 6 équivalents d'eau, quatre échantillons de son pris dans le commerce, puis j'ai lavé les résidus qu'ils ont laissés par l'acide acétique, l'ammoniaque, la potasse, l'eau, l'alcool, et enfin l'éther. Ils ont fourni pour 100 parties :

Cellulose ...	7,0	7,8	9,3	8,0	Moyenne...	8,0

En rapprochant la moyenne de ces nombres de celle qui représente la cellulose contenue dans le blé, et en suppo-

sant que toute la cellulose passe dans le son (ce
pas tout à fait exact, ainsi que je l'ai dit précéde
on voit que le son, contenant 8,0 pour 100 de
proviendrait d'un blé qui aurait fourni le cinquièm
poids de son; résultat qu'on obtient souvent en
par les procédés ordinaires de mouture.

Les résultats que je viens de mentionner s'accord
ceux que M. Millon a obtenus, puisque ce chimiste
dans des sons de différente nature, 8 à 10 p. 100 de
Quant à la conclusion qu'il tire de l'analyse du so
publiée, *que le son est une matière essentiellemen
taire,* sans contester autre chose que la nouvea
assertion, car je crois qu'elle est très-généralem
je me permettrai de faire remarquer que la
présente la conservation du son dans la farine
à la confection du pain me paraît résulter non-
la présence de la cellulose, mais aussi de l'ex
grasse que le blutage sépare du blé moulu
lement que la cellulose elle-même. Ainsi
j'ai trouvé que le son contient 3 à 3,5 pou
grasse. Avant nous, MM. Dumas, Bouss
étaient arrivés au même résultat; M. Bo
même l'analyse d'un son, qui, desséché à
tenait 5,5 pour 100 de matières grasses.
blé avaient fourni seulement 13,7 de
comparativement beaucoup d'échantil
farines retirés des mêmes blés, et je m
quantité de matières grasses retenu
ordinairement triple au moins de c
la farine. Ce fait trouve son explicat
que le germe du blé, si riche en mat
retenu en très-grande partie par l
laquelle il adhère, et qui compose l
grasse des farines de belle qual

au delà de 1 pour 100 de leur poids. Cette proportion, je la crois nécessaire à la confection du pain; mais je crois aussi qu'elle ne peut pas être dépassée impunément quand il s'agit de fabriquer, non pas seulement du pain nutritif, mais, ce qui est un point capital en matière d'aliment, du pain d'un goût et d'un aspect agréables. Ce qui donne, en effet, au pain bis son œil grisâtre, cette sorte de translucidité, et la propriété de retenir plus d'eau que le pain blanc de première qualité, c'est moins la cellulose qu'il contient, que la matière grasse qui s'y trouve en plus forte proportion que dans le pain blanc. Cela me paraît surtout évident pour le pain fabriqué avec le seigle dont la farine contient, d'après M. Boussingault, 3,5 de matières grasses. Si ce pain est plus hygrométrique que celui de froment, s'il est plus difficile à fabriquer, quoiqu'il contienne à peu près la même proportion de principes azotés, c'est à cette proportion, relativement forte, de matières grasses qu'il faut attribuer ces différences. Ces observations n'ont pas pour but de révoquer en doute les améliorations que M. Millon propose d'introduire dans la fabrication du pain de munition, mais de montrer que la différence qui existe entre ce pain et le pain blanc ne réside pas seulement dans quelques centièmes de matière ligneuse en plus ou en moins, mais surtout, dans mon opinion, dans un excès de matière grasse, qui s'oppose à une panification aussi bonne que celle qu'on obtient avec les farines de première qualité. Je me propose, d'ailleurs, de revenir sur cette importante question, en étudiant la panification des différentes céréales.

ANALYSE DES BLÉS.

	Nº 1 Blé blanc de Flandre.	Nº 2 Hardy-White.	Nº 3 Tou-selle blanche de Pro-vence	Nº 4 Blé Polish Odessa.	Nº 5 Blé Hérisson	Nº 6 Poulard roux.	Nº 7 Poulard bleu conique (année moy").	Nº 8 Poulard bleu conique année tr.-séch.	Nº 9 Mitadin du Midi.	Nº 10 Blé de Pologne	Nº 11 Blé venant de la Hongrie	Nº 12 Blé d'Égypte	Nº 13 Blé d'Es-pagne.	Nº 14 Blé de Tanga-rock.
Eau..................	14,6	13,6	14,6	15,2	13,2	13,9	14,4	13,2	13,6	13,2	14,5	13,5	15,2	14,8
Matières grasses......	1,0	1,1	1,3	1,5	1,2	1,0	1,0	1,2	1,1	1,5	1,1	1,1	1,8	1,9
Mat. azotées insolubles dans l'eau.........	8,3	10,5	8,1	12,7	10,0	8,7	13,8	16,7	14,4	19,8	11,8	19,1	8,9	12,2
Mat. azotées solubles (albumine)	2,4	2,0	1,8	1,6	1,7	1,9	1,8	1,4	1,6	1,7	1,6	1,5	1,8	1,4
Mat. soluble non azo-tée (dextrine)......	9,2	10,5	8,1	6,3	6,8	7,8	7,2	5,9	6,4	6,8	5,4	6,0	7,3	7,9
...idon.............	62,7	60,8	66,1	61,3	67,1	66,7	59,9	59,7	59,8	55,1	65,6	58,8	63,6	57,9
......	1,8	1,5	"	"	"	"	1,5	"	1,4	"	"	"	"	2,3
	"	"	"	1,4	"	"	1,9	1,9	1,7	1,9	"	"	1,4	1,6

...iné, en 1841. De la collection de M. O. Leclerc Thouin.
...ières, depuis 1839. Ce blé a été récolté en 1843.

SUR L'ÉTAT MOLÉCULAIRE DE L'ACIDE TARTRIQUE,

Qui a été mis en fusion par la chaleur, avec ou sans perte de sa propre substance;

PAR M. BIOT.

INTRODUCTION.

1. Les associations moléculaires qui se forment dans les êtres organisés vivants, présentent le sujet d'étude le plus propre à étendre nos connaissances sur le mécanisme des actions chimiques; nous offrant les mêmes éléments inorganiques, combinés entre eux d'une infinité de manières diverses, qui constituent autant de produits distincts, auxquels la nature, ou même notre art, peuvent faire subir une foule de métamorphoses, soit permanentes, soit passagères. Ces dernières, surtout, sont importantes à suivre, pour savoir jusqu'à quel point le système moléculaire de chaque produit peut être privé de quelques-uns de ses éléments matériels, sans que le mode de groupement spécial qui constitue son ensemble soit définitivement détruit; en sorte qu'après avoir manifesté les propriétés nouvelles qu'il possède, ainsi mutilé, il reprenne ces mêmes éléments, ou d'autres équivalents en même nombre, quand on les lui représente, et se rétablisse dans son état primitif. Le pouvoir rotatoire, quand il existe, fournit un indice décisif, et minutieusement caractéristique, pour reconnaître, dans de tels cas, la variabilité, la destruction, ou la persistance, des groupes moléculaires, et pour en suivre à l'œil toutes les modifications. Car, d'abord, ce pouvoir parait ne pas être une qualification qu'il dépende de nous de produire. On ne l'a, jusqu'ici, trouvé que dans des substances qui le tenaient de leur organisation naturelle. Il se transmet, en n'éprouvant que des changements d'énergie, aux combinaisons où

on les engage, quand elles y entrent sans dé
comme aussi aux produits partiellement mod
peuvent fournir, quand les altérations ou les p
y éprouvent sont réparables; enfin, il se repr
toutes ses particularités premières, quand le
mique qui le possède est revenu à son état prin
position, de constitution, et d'indépendance.
effet, la série des phases que parcourt le pouv
de l'acide tartrique, lorsque ce corps, pris d'a
de cristal, est mis en fusion à une températ
180 degrés centésimaux, dans laquelle on le
lement aussi longtemps qu'il le faut, pour lu
modifications qui ne soient que temporaires.
ici de suivre le progrès de ces modificati
avec le pouvoir rotatoire spécifique qui les
montrer comment ses changements décèle
et découvrent, dans l'action chimique de
fiées, des degrés d'énergie qui varient
vant des lois d'accélération inégales pou
sur lesquels elle s'exerce. Cette étude ex
à la fois, la justification des principes g
d'exposer, et un exemple de leur usage
tions pareilles.

2. M. Braconnot a, le premier,
tartrique cristallisé, après avoir été e
temps à une température suffisamme
dre, se transforme en un corps soli
manifestant des propriétés physiqu
possédait pas auparavant. Mais ce
le degré de température à laqu
s'opérait, ni le temps nécessaire
produire, ni si elle était partielle
passagère (*).

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e

Ces diverses particularités du phénomène ont été, depuis, étudiées méthodiquement par M. E. Fremy (*) ; plus tard, par MM. Aug. Laurent et Ch. Gerhardt (**). La marche d'expérimentation suivie par ces savants a été différente ; leurs conclusions ont été diverses, ou même contraires. J'en rapporterai seulement ce qui est nécessaire pour faire comprendre les procédés dont ils ont fait usage, les conséquences qu'ils en ont tirées, et les phases du phénomène général auquel s'appliquent mes observations.

3. Les auteurs de ces recherches s'accordent à considérer l'acide tartrique cristallisé comme bibasique, et ayant pour formule atomique

$$C^8H^8O^{10} + 2(H^2O) \quad (***).$$

A une température voisine de 180 degrés centigrades, il fond ; et, en le maintenant à ce degré de chaleur, on lui enlève progressivement les 2 atomes d'eau, figurés ici par $2(H^2O)$, ce qui donne l'acide anhydre $C^8H^8O^{10}$. Ce dernier n'est pas soluble dans l'eau immédiatement ; mais, si on le laisse en contact prolongé avec ce liquide, à la température ordinaire, il lui reprend progressivement les 2 atomes qu'il a perdus, et finit par se reconstituer à l'état d'acide tartrique primitif. Cette restauration s'opère plus vite, si on le maintient dans l'eau bouillante. C'est là le

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXVIII, page 353, 1838.

(**) *Compte rendu des travaux de Chimie et de Physique*, par MM. Aug. Laurent et Ch. Gerhardt. Cahiers de janvier et d'avril 1849.

(***) J'adopte ici le mode de désignation des éléments de l'eau qui était en usage quand ces études chimiques furent effectuées, et qui a été employé par leurs auteurs. Dans ce système de notation, l'équivalent pondéral de l'hydrogène est 6,25, et l'eau est censée formée de 2 de ces équivalents combinés avec 1 équivalent d'oxygène, ce qui lui donne pour formule H^2O. Mais depuis la découverte de l'eau oxygénée, on a trouvé, non sans raison, plus convenable de considérer l'eau ordinaire comme un protoxyde d'hydrogène que l'on écrit HO, en donnant à la lettre H la valeur 12,5 ; ce qui ne change rien au nombre représentatif de l'eau, qui reste toujours 112,5, comme auparavant.

dernier terme des modifications que l'on
l'acide tartrique, sans qu'il éprouve une
nente. Si on le chauffe au delà de 180 d
on le tient pendant quelque temps à cet
se brunit, se dénature, et ne revient plus
stitution.

4. Il reste maintenant à définir l'ét
diverses phases de son passage entre ce
opinions discordent.

Selon M. Fremy, l'acide primitif, é
fusion, commence par se transformer
deux autres acides définis, qui sont car
lèvement progressif de $\frac{1}{2}$ atome d'eau;
immédiatement l'acide anhydre. En s
dérivés ont pour formules atomiques :

Le 1er...	$C^8H^8O^{10} + \frac{3}{2}(H^2O)$.	Acide t
Le 2e....	$C^8H^8O^{10} + (H^2O)$..	Acide t
Le 3e....	$C^8H^8O^{10}$..........	Acide a

Tous les termes intermédiaires entr
l'acide anhydre ne sont que des mélan
duits, dont les proportions varient avec
et la répartition plus ou moins égale
masse fondue.

Les quatre phases principales de
fixées, on peut les définir par les pe
cristallisé doit éprouver lorsqu'on l
nant les valeurs atomiques des élé
les admet aujourd'hui, on aura, da

$$C = 75; \quad H = 6,25$$

conséquemment

$$H^2O = 11$$

de là on tire les poids atomiqu

De l'acide critallisé.... C
De l'acide anhydre.... C

Ce dernier nombre se trouve relativement moindre, d'une quantité égale à 0,12 de la valeur du premier. D'après cela, si l'on prend un poids 1 d'acide cristallisé, que je désignerai par A_c, et qu'on le fasse passer par les transformations successives que M. Fremy admet, les poids des quatre produits définis obtenus étant représentés par une notation analogue, formeront la série suivante :

$A_c = 1$..........	Acide tartrique cristallisé,
$A_t = 1 - 0,03$..	Perte de $\frac{1}{2}$ atome d'eau : acide tartralique,
$A_{t'} = 1 - 0,06$..	Perte de 1 atome d'eau : acide tartrélique,
$A_a = 1 - 0,12$..	Perte de 2 at. d'eau : ac. tartrique anhydre.

Ces conditions semblent faciles à réaliser, en chauffant progressivement une masse d'acide cristallisé A_c, jusqu'à ce qu'elle atteigne les pertes de poids requises. Mais, dans la pratique, il n'est pas aisé d'arrêter l'opération à chaque point précis ; et, de plus, on a toujours à craindre que la modification obtenue par cette condition ne soit pas absolument uniforme dans toute la masse chauffée, ce qui donnerait des mélanges. Ce dernier inconvénient peut s'atténuer, en ne traitant, à chaque fois, que de très-petites masses, ce que M. Fremy a eu soin de faire. Malheureusement, le moyen le plus efficace que l'on ait pour purifier les mélanges chimiques, je veux dire la cristallisation dans l'eau, ne peut pas être employé ici, parce que ces produits se remettent à l'état d'acide tartrique primitif, quand on les fait séjourner dans ce liquide ; et, d'une autre part, les combinaisons insolubles qu'on en peut former avec certaines bases, ne s'obtiennent pas cristallisées. On ne peut donc établir leur individualité que sur deux épreuves : premièrement, leur analyse directe, indiquant une composition constante pour chacun d'eux, et diverse de l'un à l'autre ; puis l'analyse de leurs sels, indiquant des capacités de saturation individuellement constantes, et relativement inégales. Mais, si l'on a toujours opéré sur de petites masses à

peu près de même poids, ces caractères de co
dividuelle et de diversité relative, s'observera
très-approximativement, sinon en toute rigue
mélanges qui devraient être presque pareils; ce
beaucoup leur valeur, comme attestant l'existe
définis. Enfin, à cela se joint une objection gr
jection de fait, contre la réalité des quatre m
que M. Fremy suppose séparées par des saut
C'est que, suivant lui, les masses qui auraien
de 1 atome d'eau devraient être des mélange
tartrélique soluble, avec de l'acide anhydr
tandis que, dans les expériences que je vais
masses fondues par M. Aug. Laurent, et qui
plus de $1\frac{1}{2}$ atome d'eau, en sorte qu'elles dépa
intermédiaire entre son acide tartrélique et
ces masses, dis-je, se sont trouvées imméd
plétement solubles dans l'eau froide, san
l'on verra, par les expériences mêmes
ainsi dissoutes sans s'être reconstituées da
tif, puisqu'il leur a encore fallu des semai

5. MM. Aug. Laurent et Ch. Gerhar
jections, et les ont fortifiées par bea
qu'ils ont décrites en détail dans le M
D'après eux, la fusion de l'acide tart
sente deux phases essentiellement di
a lieu sans perte d'eau; la seconde a
d'eau, et peut-être de quelque aut
substance de l'acide. La fusion sa
température d'environ 180 degré
dissement, un corps solide amorp
de l'acide cristallisé primitif, e
tallisables, qui se distinguent de
constantes d'aspect. C'est ce qu'i
tartrique. M. Aug. Laurent a
première modification en ma p

que j'ai faite de son action sur la lumière polarisée, tant dans l'eau pure qu'en présence de l'acide borique, montrera qu'en effet, sa constitution moléculaire est autre que celle de l'acide tartrique cristallisé.

6. Lorsque cet acide a été ainsi modifié isomériquement par la fusion, sans perte d'eau sensible, si l'on continue de le maintenir à cette même température, il s'y opère un boursouflement qui semble très-évidemment annoncer une phase nouvelle de l'expérience. Dès lors, suivant MM. A. Laurent et Gerhardt, la déperdition de l'eau ne s'effectue pas graduellement et avec uniformité, dans toute la masse chauffée. Les éléments de cette masse perdent, tour à tour, leur eau en totalité, et passent immédiatement à l'état anhydre $C^8H^8O^{10}$, tandis que les autres se maintiennent à l'état métatartrique (*). Mais la modification anhydre elle-même présente, suivant eux, deux modes distincts de groupements isomères, dont l'un, qui se forme d'abord, est soluble dans l'eau, tandis que le deuxième est insoluble. Ces deux-ci se distinguent encore l'un de l'autre par les dissemblances de leur réaction. Il ne me semblerait pas impossible que ces différences résultassent d'une inégalité temporaire dans l'énergie des affinités que ces corps exerceraient quand ils viennent d'être formés. Car je rapporterai plus loin des expériences qui montreront manifestement ces variations temporaires de l'affinité, même dans la modification métatartrique. En tous cas, si ces intermédiaires fixes ont une existence absolue, les circonstances simultanées, ou presque simultanées de leur formation, ôtaient évidemment tout espoir de les obtenir à l'état d'isolement, en assez grandes masses pour servir à mes observations. C'est pourquoi

(*) MM. Aug. Laurent et Ch. Gerhardt croient qu'il existe une modification de l'acide métatartrique, qui lui serait isomère, en présentant un mode de groupement différent du sien. Mais ils n'obtiennent cette modification que sous l'influence des bases. C'est ce qu'ils appellent l'acide *isotartrique*.

M. Aug. Laurent m'a seulement prépar
tillons, compris dans la phase générale
d'eau où ils se produisent. Or, pour quelqu
de poids de l'acide cristallisé primitif a
atteint même 0,09, ce qui suppose jusqu'à
enlevé, et dépasse, par conséquent, bea
0,06 assigné par M. Fremy à la dernière d
définies, qu'il présente comme précédant
insoluble. Pourtant, ces produits solidifiés
complétement solubles dans l'eau ; et leurs
toires, comparées par l'observation à cell
formés sans perte d'eau, complètent l'étud
être utile de faire de ce genre de corps, s
vue optique. J'ai mis tous mes soins à la re
varié et multiplié les expériences autant
nécessaire pour établir indubitablement l
nouveaux et inattendus de mécanique c
me paraissait révéler. Si la complaisance d
rent s'est montrée infatigable à m'en four
il ne pourra guère me reprocher de n'en
ample usage.

7. J'ai d'abord étudié les pouvoirs ro
produits à l'état de solution dans l'eau
aussitôt après qu'ils venaient de s'y di
introduit l'acide borique cristallisé, en
ces solutions, et j'ai déterminé les mod
rotatoire que cette addition y opérait
elle venait d'être effectuée, qu'après
non-seulement durant plusieurs jou
sieurs semaines. Je suis ainsi arrivé
suivantes, que j'énonce ici à l'avar
patient puisse suivre sans peine l
me les ont fait découvrir :

1°. Dans toutes les phases de
trique, qui sont antérieures à so

duits solidifiés, étant redissous à froid, dans l'eau, exercent *immédiatement*, sur la lumière polarisée, une action rotatoire, qui, dans les limites des appréciations que j'ai pu en faire, est égale à celle qu'exercerait un même poids d'acide cristallisé, dissous dans une pareille proportion d'eau. Les particules de l'acide modifié impressionnent aussi instantanément la totalité de la masse d'eau suivant les mêmes lois que celles de l'acide cristallisé. Elles lui impriment des degrés de contraction sensiblement pareils, à égal dosage. L'énergie absolue du pouvoir rotatoire, et les lois de dispersion des plans de polarisation propres aux divers rayons simples, ne m'ont pas présenté non plus de différences que j'aie pu indubitablement fixer.

2°. Mais, aussitôt que l'acide borique est introduit dans ces solutions, récemment formées, l'égalité cesse. A la vérité les lois de dispersion se trouvent aussitôt changées, comme elles le sont quand l'acide tartrique a été dissous à l'état de cristal. Mais, avec les produits de cet acide modifié, le pouvoir rotatoire des solutions, à dosage égal, est moindre, et d'autant moindre, qu'ils ont été modifiés plus profondément, c'est-à-dire qu'on leur a enlevé plus d'eau. Toutefois l'infériorité est encore très-grande, même pour la modification métatartique, qui est faite sans perte d'eau. Dans tous ces cas, lorsque les solutions ainsi formées sont maintenues à la température naturelle, leur pouvoir rotatoire s'accroît de jour en jour, et finit par rejoindre le maximum de valeur qu'on obtient immédiatement avec l'acide cristallisé. L'ébullition hâte ce retour, mais il faut la prolonger beaucoup pour qu'il soit complet. Car, en la soutenant à plein pendant dix minutes, la déviation n'augmente que de quelques degrés, même quand elle est encore fort loin de son terme extrême.

3°. On pourrait se figurer que, dans ces solutions ternaires, où le pouvoir rotatoire croît avec le temps, l'acide tartrique modifié ne réagit pas d'abord sur la totalité de

l'acide borique mis en sa présence, n
portion qui se trouve suffire à sa ca
actuelle; ne s'unissant au reste que p
à mesure que sa capacité de saturati
prolongation de son séjour dans l'eau
rience, ce n'est pas ainsi que les chose
l'acide borique se trouve dans l'eau, e
tartrique modifié, il est impressionn
Aucune portion de sa masse ne dem
seulement, l'énergie de la réaction au
l'acide tartrique modifié se restitue à
composition et de groupement molé
toutes les phases de ce progrès, l'affinit
corps, les deux acides et l'eau, s'exerce
leurs particules, avec une complète éga
absolue varie continuellement, avec
gressif que la constitution d'un de c
présence de l'eau.

8. Je vais maintenant rapporter le
lesquelles j'établis ces trois propositi
données numériques pour lesquelles
tuée, afin que l'on puisse les répéter d
tions, et vérifier l'exactitude des ré
fournis. Les procédés d'expérimentati
dont je ferai usage, sont les mêmes qu
mon précédent Mémoire (*); et l'on
nombre d'applications numériques, d
au dernier Mémoire de M. Pasteur
recourir à ces deux documents
beaucoup les détails d'exposition d
décrire, en les réduisant à ceux qu

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e
(**) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e

SECTION I. — *Expériences sur les solutions aqueuses formées avec l'acide tartrique modifié par la chaleur.*

9. La spécialité des effets rotatoires propres à ces solutions a été constatée, soit par leur comparaison immédiate avec ceux qui étaient produits par des solutions d'acide tartrique cristallisé, de même dosage, soit en comparant les déviations qu'elles imprimaient au rayon rouge, avec les valeurs qu'elles auraient dû avoir si l'acide y eût été employé à l'état de cristal. Ces valeurs se calculaient par la formule générale

$$(1) \qquad \alpha_r = l\delta\varepsilon(A + Be),$$

où l désigne la longueur du tube d'observation, δ la densité absolue de la solution observée, ε la proportion de matière active, e la proportion d'eau contenues dans chaque unité de poids; enfin A, B, deux coefficients numériques dont les valeurs propres et le mode d'emploi sont rapportés dans mon Mémoire précédent (*Ann. de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXVIII, p. 215). Ces valeurs y sont données page 226, en admettant que l est exprimée en parties du décimètre pris pour unité de longueur. De plus, les deux nombres, ε, e, toujours positifs et fractionnaires, sont toujours assujettis à la relation numérique

$$\varepsilon + e = 1.$$

10. Les premières expériences que je fis sur les solutions d'acide modifié, me donnèrent des déviations si approximativement pareilles à celles qu'on observe avec les solutions d'acide cristallisé de même dosage, que le moyen le plus sûr et le plus simple qui s'offrît pour constater leurs lois propres, ce fut d'en rapporter immédiatement les résultats à la formule précédente, affectée de ses mêmes coefficients numériques A, B, en y introduisant, comme élément actif, le poids P de l'acide modifié tel qu'il était donné

par la balance. Les déviations α_r ai
si bien avec l'observation, comme o
qu'il m'a été absolument impossible
différence positivement assignable.
lait l'admettre comme rigoureuse, a
qu'à poids égal, l'acide modifié et l'
sionnent également une même masse
sence. Mais, dans les limites d'ince
tions comportent, on pourrait essay
d'une autre manière. Pour cela il f
matiquement l'acide modifié à l'ét
lui restituant, par le calcul, la quan
dans la fusion, quantité que l'on
totale mise en sa présence; après q
la formule le premier système co
l'eau restante comme le corps in
artificiellement la solution dans l
elle devrait revenir d'elle-même, a
avec perte d'eau y aurait quelque t
le mode d'association que les élém
entre eux, dans l'expression de α_r, l
dans cette seconde supposition, pou
dification réalisables par l'expérie
ment un tant soit peu plus fortes
et il ne m'a pas paru qu'elles se
observations, si même elles ne s'
Toutefois, avant de passer aux exp
cessaire d'établir ici généralement
deux modes de calcul, afin que l'on
suite leurs conséquences relatives, d

11. Pour ne pas compliquer inut
je supposerai que les observations s
ture d'environ 22°,5 centésimaux.
ficient A. L'expression générale d

$(1)_0$ $\alpha_r = l\delta B\varepsilon$

ou encore

$$(1)_o \qquad \alpha_r = l\delta B\varepsilon(1-\varepsilon),$$

en remplaçant e par sa valeur ε, tirée de l'équation de condition qui lie ces deux quantités.

Ceci convenu, prenons un poids P d'acide modifié, provenant d'un poids P_1 d'acide cristallisé, auquel on a enlevé par la fusion une certaine proportion d'eau, représentée par ωP_1. Il résultera de cet énoncé,

$$P = P_1(1-\omega),$$

conséquemment,

$$P_1 = \frac{P}{1-\omega} = P + \frac{P\omega}{1-\omega},$$

ou, en faisant par abréviation, $\frac{\omega}{1-\omega} = x$,

$$P_1 = P + Px.$$

Maintenant, faisons dissoudre P dans le poids d'eau E. Les proportions pondérales de ces deux éléments, contenues dans chaque unité de poids de la solution, seront évidemment :

$$\varepsilon = \frac{P}{P+E}, \qquad e = \frac{E}{P+E},$$

ce qui donnera

$$\varepsilon + e = 1.$$

Alors, si l'on veut calculer la déviation α_r, en supposant que l'acide modifié agit à masse égale comme le primitif, on n'aura qu'à mettre ces nombres dans l'expression générale

$$\alpha_r = l\delta B\varepsilon(1-\varepsilon),$$

où le coefficient B aura pour valeur $+14^\circ,3154$, comme on l'a spécifié précédemment.

Veut-on, au contraire, effectuer ce calcul en restituant à P le poids Px d'eau, qui est nécessaire pour le rétablir à l'état de cristal, il faudra l'emprunter à la masse E, ce qui la réduira à $E-Px$. Alors les proportions de matière active

et d'eau libre, qui composeront chaque unité
solution, auront les expressions suivantes que
par des accents supérieurs :

$$\varepsilon' = \frac{P(1+x)}{P+E} = \varepsilon(1+x), \qquad e' = \frac{E-Px}{P+E} =$$

ce qui donnera encore

$$\varepsilon' + e' = \varepsilon + e = 1.$$

La déviation α'_r calculée par la formule gé
cette nouvelle répartition de ses éléments con
donc

$$\alpha'_r = l\delta B\varepsilon'(1-\varepsilon'),$$

ou encore

$$\alpha'_r = l\delta B\varepsilon(1+x)(1-\varepsilon-\varepsilon x).$$

Si on la compare à α_r, les facteurs extérie
thèses sont communs. Ainsi, en divisant
l'une par l'autre, il viendra

$$\frac{\alpha'_r}{\alpha_r} = \frac{(1+x)(1-\varepsilon-\varepsilon x)}{1-\varepsilon} = 1 + x -$$

d'où finalement

$$\alpha'_r = \alpha_r + \frac{x}{1-\varepsilon}[1-\varepsilon(2-$$

x est une petite fraction, toujours pos
modifié doit reprendre de l'eau, et n
revenir à l'état de cristal. Dans me
s'est jamais élevée jusqu'à $\frac{1}{10}$, com
moment. ε est aussi un fraction po
tures habituelles, doit être toujo
éviter que l'acide ne se dépose;
s'occuper des cas analytiques où
des valeurs plus grandes que c
ment nécessaire, le dénominate
pris entre $+\frac{1}{2}$ et $+1$, ce qui l

De là il résulte que, dans toutes les expériences où x ne sera pas nul, c'est-à-dire où l'acide aura été modifié avec perte d'eau, la déviation α'_r *surpassera* toujours α_r. En effet, x n'étant pas nul, la différence des deux déviations ne pourrait s'évanouir que si l'on posait

$$1 - \varepsilon(2 + x) = 0,$$

ce qui donne

$$\varepsilon = \frac{1}{2 + x}.$$

Mais x n'ayant pas excédé $\frac{1}{10}$, cette valeur de ε est encore trop proche de $\frac{1}{2}$, pour que l'on pût la réaliser sans précipitation de l'acide, aux températures où j'opérais. Or, pour toute valeur de ε moindre que celle-là, le facteur $1 - \varepsilon(2 + x)$ sera positif, et par conséquent α'_r *surpassera* α_r.

Toutefois, cet excès, s'il est réel, n'aurait pu être que très-petit dans mes expériences. En effet, j'ai dit que la perte d'eau opérée par la fusion n'a pas excédé 0,09 du poids de l'acide primitif P_1. Donc, le poids P de l'acide modifié étant représenté par $P_1(1 - \omega)$, ce sera là le maximum de valeur que ω ait atteint. Or nous avons fait, par abréviation,

$$x = \frac{\omega}{1 - \omega},$$

conséquemment le maximum de la fraction x sera

$$x = \frac{0,09}{0,91} = 0,0989,$$

c'est-à-dire qu'il sera inférieur à $\frac{1}{10}$, comme je l'avais annoncé. Alors, si on le prend, par exagération, égal à $\frac{1}{10}$, on pourra facilement apprécier l'excès de α'_r sur α_r pour chaque solution dont le dosage sera connu. Son caractère général de petitesse s'aperçoit dans le tableau suivant, où on l'a calculé pour diverses valeurs de ε. La valeur absolue de la déviation α_r y est évaluée d'après la formule $(1)_o$,

page 47, en supposant la longueur l d
égale à 5 décimètres. Les densités δ c
valeurs de ε, d'après la relation généra
mens ont entre eux.

ε	e	δ	$\alpha_r = 5 B \delta \varepsilon e$	$x(1$
$\frac{10}{21}$	$\frac{11}{21}$	1,2516	$+ 22°,3458$	+
$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	1,1670	18,5623	+
$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	1,1220	15,0546	+
0	1	1,0000	0,0000	+

Ainsi, avec la valeur extrême $\frac{1}{18}$, at
tableau, la déviation α'_r, calculée po
$\frac{1}{2}$ mètre, en restituant idéalement à l'
qu'il a perdue, pourrait, tout au plus,
nellement, d'environ 2 degrés, la dévia
près le poids brut de ce même acide.

13. Ces préliminaires étant établis,
expériences que j'ai faites pour mesur
l'action rotatoire effectivement exer
trique, après qu'il a été modifié par
divers, avec ou sans perte d'eau. J'
tion de chaque expérience toutes l
numériques, qui sont nécessaire
pour en suivre les conséquences. J
viation observée α_r, à celle que
d'acide tartrique cristallisé, ayan
mise aux mêmes conditions de
telle épreuve comparative ait ét
en employant la formule géné
culer la déviation α_r qui corr
cide employé. La discussion d
voir ensuite si l'on se rapproch

davantage des observations, en substituant à ces α_r théoriques les α'_r, c'est-à-dire en restituant idéalement à l'acide modifié l'eau qu'il a pu perdre, comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent.

Première expérience.

14. Cette première expérience a été faite dans l'été de 1837, sur un échantillon d'acide modifié, avec perte d'eau, qui m'avait été remis par M. Fremy. La proportion d'eau enlevée n'avait pas été mesurée. Mais l'acide m'était donné comme formant un sel de chaux soluble, ce que j'ai en effet vérifié expérimentalement; et la grande solubilité de ce sel indiquait une modification fort avancée de l'acide primitif. Je rapporte concurremment une expérience qui avait été faite quelques jours plus tôt, dans les mêmes conditions de température, et avec des proportions très-peu différentes de dosage, sur de l'acide tartrique cristallisé. Je désigne la solution d'acide modifié par A_e, celle d'acide cristallisé par A_c.

		A_e	A_c
Densité apparente, observée............	δ_a	1,1218	1,1203
Proportion d'acide, conclue.	ε	0,2496	0,2500
Proportion d'acide, observée............	ε	0,25035	0,2500
Densité vraie, observée..................	δ_v	1,1196	1,1176
Longueur du tube......................	l	5,1925	5,2450
Température de l'observation...........	t	24°	24°
Azimut de passage, observé..............	α_j	+ 16°,585	+ 16°,9
Déviat. à travers le verre rouge, observée.	α_v	+ 15°,322	14,511
Déviat. à travers le verre rouge, calculée.	α_r	+ 15°,809	15,925
Excès du calcul........................	"	+ 0°,487	+1°,414
Rapport de dispersion, observé.........	$\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$	$\frac{27,71}{30}$	$\frac{25,77}{30}$

Les deux dosages conclus des densités apparentes, s'accordent, aussi bien l'un que l'autre, avec ceux qu'assignent les

pesées directes. Les déviations observées α_r s'écar
deux de leurs valeurs théoriques dans un même se
de l'acide cristallisé plus que celle de l'acide mod
le premier, l'observation paraît avoir donné α_r u
faible; car le rapport $\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$ qu'on en conclut se trou
moindre qu'il ne l'est généralement dans les
aqueuses d'acide tartrique cristallisé. A cela près,
dans les deux colonnes du tableau, est conforme
habituel de dispersion que ces solutions présente
dans l'une et dans l'autre expérience, les cou
images O, E, qui se produisaient aux mêmes az
prisme analyseur, n'offraient pas de différences
pût apprécier.

Deuxième expérience.

15. Cette expérience est la première que
les échantillons d'acide tartrique fondu, et
solidifié, que M. A. Laurent a bien voul
moi, sous mes yeux. On a omis de peser
de sorte que je ne puis assigner le poids
perdre, ni même savoir positivement s
précipitation inhérente à un premier
nécessité où je croyais être d'effectuer
perdre un moment, ont bien pu rendre
moins sûrs que ceux des expériences s
pas non plus songé à former avec l'aci
lution de même dosage, qui pût servi
raison, de sorte que j'y ai suppléé
vations, faites dans des conditions à
sont consignées au tome XV des *M*
des Sciences, pages 144 et 147. J'e
déterminatifs et les résultats, en
tiennent à l'acide modifié. Malgr
aux circonstances que je viens d

le premier moment, du moins autant qu'il était
l'apprécier. On peut s'étonner que, dans l'étud
tion d'acide cristallisé, la mesure immédiate du
la balance ait été omise. Cela tient à ce qu'elle é
pour le but que j'avais alors, qui était seulemen
parer les grandeurs des déviations imprimées à
rayon simple par une même solution, observée à
épaisseurs diverses. Je n'avais pas non plus noté
rature t à laquelle cette ancienne observation étai
connaissant pas encore l'influence que cet éléme
sur l'amplitude des déviations. J'y ai suppléé par
quelle j'avais mesuré la pesanteur spécifique, la
ayant dû être très-petite ou nulle, dans les circo
j'opérais.

Troisième et quatrième expérien

16. Je réunis ces deux expériences, pa
été faites dans des proportions de dosage pr
sur de l'acide très-inégalement modifié; p
sans perte d'eau, pour l'autre avec une p
dérable. Dans la première, n° 3, que je
le poids primitif P_1 de l'acide cristalli
le poids P de l'acide fondu et solidifié
sorte que la perte d'eau était seulemen
Ces nombres donnent

$$P = P_1\left(1 - \frac{0,347}{65,138}\right) = P_1(1 - 0,0$$

et en y appliquant la notation de la

$$x = \frac{\omega}{1-\omega} = 0,0$$

Cette valeur de x est trop petite po
sur les déviations, soit qu'on les ca
ou en restituant à l'acide l'eau qu
de la formule établie page 48.

Densité apparente, observée............	δ_a
Proportion d'acide, conclue	ε
Proportion d'acide, observée.	ε
Densité vraie, observée..................	δ_v
Longueur du tube......................	l
Température de l'observation.............	t
Azimut de passage, observé..............	α_j
Déviat. à travers le verre rouge, observée.	α_r
Déviat. à travers le verre rouge, calculée..	α_r
Excès du calcul.......................	"
Rapport de dispersion, observé..........	$\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$
Déviation observée à travers le verre jaune orangé...........................	α_o
Déviation observée à travers le verre vert.	α_v
Déviat. observée à travers le verre violet..	α_u

La faible différence que le calcul don
valeurs théoriques de α_r, montre que le
solutions, et les conditions dans lesque
vées, rendent leurs effets optiques très-
comparables entre eux. Aussi, une
ordre de petitesse se reproduit-elle ent
vées de α_j, α_r et α_v. Quoique, dans ces d
mitif ait subi des modifications très-i
des deux solutions, et les déviations q
divers rayons simples, n'offrent, soit
parativement à l'acide tartrique cris
blances fort petites, et qui n'excèden
titude malheureusement attachées
De même que dans la deuxième, p
observées à plusieurs jours d'inter
de la température, n'ont manife

qui prouve qu'elles avaient atteint immédiatement leurs valeurs finales. Par les observations consignées aux dernières lignes du tableau, on voit que, dans la solution A_e, la déviation α_u des rayons violets a été trouvée moindre que celle des rouges, et la correspondance générale de tous les résultats montre évidemment que la même particularité devait avoir lieu aussi pour la solution A'_e. On voit en outre que, dans les deux solutions, les plus grandes déviations ont été celles des rayons verts. Ce sont là deux résultats propres aux solutions d'acide tartrique cristallisé, comme je l'ai établi expérimentalement au tome XVI des *Mémoires de l'Académie des Sciences,* page 266 ; et j'ai indiqué la loi physique d'où dépend ce fait dans le tome XV, page 229. Il ne sera pas inutile de rappeler, qu'en de pareils cas de dispersion, l'azimut de passage α_j n'appartient pas précisément au rayon jaune, mais à celui autour duquel l'écart des plans de polarisation est un minimum.

Cinquième expérience.

17. Celle-ci a été faite avec un échantillon d'acide qui avait été fondu et solidifié, presque sans perte d'eau; seulement $0^{gr},089$ sur $63^{gr},713$, ou 0,001397 de son poids. Son action optique a été comparée immédiatement à celle qu'exerçait une solution d'acide cristallisé, dont le dosage avait été rendu, aussi exactement que possible, pareil au sien. Seulement, comme ces préparatifs avaient été faits en vue d'un but ultérieur, la comparaison immédiate, par substitution successive des tubes qui contenaient les solutions, n'a été effectuée que pour la teinte de passage; et l'observation de α_r, pour l'acide cristallisé, a été omise. On y a conséquemment suppléé en la calculant par la formule générale (1), page 45, d'après le dosage observé.

Densité apparente, observée............	δ_a	1,
Proportion d'acide, conclue.......	ε	0,
Proportion d'acide, observée............	ε	0,
Densité vraie, observée..................	δ_v	1,
Température de l'observation...........	t	
Azimut de passage, observé..............	α_j	
Déviat. à travers le verre rouge, observée.	α_r	15°
Déviat. à travers le verre rouge, calculée..	α_r	15°
Excès du calcul..........................	"	+0'
Rapport de dispersion...................	$\frac{\alpha}{\alpha_j}$	27

On voit que les éléments des deux solu
chaient, autant que possible, de l'identité;
effets optiques se sont trouvés aussi ne diff
des quantités qu'il est impossible d'appréci
titude dans ce genre d'observation, quelque
apporte. L'égalité des deux valeurs de α_j, e
absolue, ont été constatées à plusieurs
un intervalle de plusieurs jours, comme
cédents.

Sixième et septième expér

18. Les expériences qui précèdent
ment aucune différence constante et
actions rotatoires exercées dans l'ea
l'acide tartrique, soit qu'on l'y introd
soit qu'on l'emploie à l'état solide et
fondu, avec ou sans perte d'eau. Qu
motif pour douter de ce résultat, aya
possibles aux observations qui l'é
une telle identité d'action, exercé
diversement modifié, me paraiss

avait perdu exactement $\frac{3}{2}$ atomes d'eau. Ainsi, le
était devenu rigoureusement intermédiaire en
tartrélique de M. Fremy, et l'acide tartrique anh
luble. Cependant la masse totale A'_e, ainsi prép
complétement dissoute dans l'eau, vers la te
de 11 degrés centésimaux; ce qui n'aurait pas dû
si, comme M. Fremy le suppose, quand l'acid
1 atome d'eau complet, la seule modification
qu'il puisse recevoir, l'amenait immédiateme
anhydre, où il est insoluble. Ce cas s'est déjà
nous dans la quatrième expérience, page 55,
la même. Mais ici, la modification éprouvé
primitif était encore plus profonde qu'alors.

J'ai fait dissoudre les deux masses A_e, A'_e
portions d'eau pareilles, et j'ai formé aussi
même dosage avec une masse d'acide tartr
que je nommerai A_c. J'ai ensuite introd
tions dans des tubes sensiblement d'éga
j'ai placés les uns à côté des autres dans l
de l'appareil de polarisation, pour les a
température; et je les ai portés sur l'a
tives, pour compléter cette identité, qu
actions rotatoires. Comme mon but u
parer aussi exactement que possible ce
je n'ai pas mesuré leurs intensités à t
ce qui aurait rendu leur substitution
employé comme type la teinte de
d'autant plus permis que, les trois
dosage, les déviations de cette tein
Il ne pouvait y avoir d'objection
pour la solution A'_e qui, vue d
légèrement jaune, ce qui aurait
parent de passage relativement
l'amplitude de la dispersion qu
éprouvent à travers les solution

ou non modifié, étant extrêmement restreinte, un degré très-faible de coloration en jaune n'y influe presque pas sur l'azimut de la teinte de passage. Comme j'avais une grande hâte d'observer les effets optiques des trois solutions, pour y introduire ultérieurement de l'acide borique, avant qu'elles eussent eu le temps de se modifier, je n'ai pas mesuré expérimentalement leurs densités, et je me suis borné à les déduire de leur dosage. Leurs effets optiques sont rapportés dans le tableau suivant, dont la forme est la même que dans les expériences précédentes, sauf que la nature des observations y est moins variée. J'ai inséré dans chaque colonne la déviation α_r, calculée pour le rayon rouge, d'après le dosage, au moyen de la formule théorique

$$l \varepsilon \delta (A + Be).$$

Cela servira pour ramener les trois systèmes à des conditions d'observations rigoureusement identiques, en montrant le sens des différences qui ont dû se manifester dans les déviations, par suite des petites diversités des circonstances particulières dans lesquelles chacun d'eux a été étudié.

		A_e	A'_e	A_c
Proportion d'acide, observée.	ε	0,25051	0,25067	0,25037
Densité conclue............	δ_a	1,1223	1,1224	1,1222
Longueur du tube.........	l	$519^{mm},2$	$513^{mm},35$	$514^{mm},9$
Températ. de l'observation ..	t	$+ 12^o,5$	$+ 12^o,5$	$+ 12^o,5$
Azimut de passage, observé..	α_j	+ 15,0	+ 14,6	$+ 14^o,5$
Déviat. au verre rouge, calculée	α_r	+ 13,900	+ 13,805	$+13^o,749$

Les petites différences qui existent entre les trois valeurs de α_j observées, sont conformes, pour le sens, à celles que la diversité des circonstances propres à chaque solution introduit entre les valeurs correspondantes de α_r. Les valeurs absolues de ces différences, surtout quand on tient compte

de cette remarque, tombent dans les limites d
l'observation la plus soigneuse ne saurait ic
L'accord de ces derniers résultats, avec ceux que
précédemment obtenus, les confirme donc tous
les autres, avec une évidence manifeste. Leu
établit incontestablement la première des prop
j'ai annoncées dans la page 42; c'est-à-dire l'i
l'on observe entre les actions rotatoires que l'aci
exerce immédiatement quand on le dissout da
doses égales, soit à l'état de cristal, soit après
difié par la fusion à tous les degrés où on peut l
lui conservant une complète solubilité.

On va voir maintenant que cette identité d'
diate n'existe plus, quand l'acide, pris dans ce
est mis en présence de l'acide borique et de l'
égal. Une pareille dissemblance, succédant
plète identité, semble, au premier abord, e
manifeste avec la grande loi chimique relati
des capacités de saturation dans les combi
ordre. Mais, dans la section suivante, c
porté les expériences qui établissent ce
circonstances propres, j'en tirerai des
noueront complétement ce qu'il a de

(*La fin à un*

OBSERVATIONS SUR LA SURSATURATIO SALINES;

PAR M. HENRI LOE
Chimiste à Munster (Haut-Rhin), anc

PREMIER MÉM

Le sulfate de soude est beauco
chaude que dans l'eau froide; au
dir dans un vase découvert, au
lution saturée bouillante de ce se

considérable de beaux cristaux limpides, contenant 10 équivalents d'eau de cristallisation. Cependant, dans de certaines circonstances, notamment lorsque cette dissolution saturée de sel à son point d'ébullition, se refroidit dans un vase hermétiquement fermé, elle ne dépose pas de cristaux en reprenant la température ordinaire de l'atmosphère; l'eau retient alors en dissolution beaucoup plus de sulfate de soude qu'elle ne pourrait en dissoudre à cette même température : dans cet état, elle est sursaturée.

M. Gay-Lussac, dans son Mémoire sur la dissolubilité des sels dans l'eau (1), a émis l'opinion suivante sur la sursaturation des dissolutions salines. « La saturation, dans une dissolution saline de température invariable, est le terme auquel le dissolvant, toujours en contact avec le sel, ne peut plus, ni en prendre, ni en abandonner aucune portion. Ce terme est le seul que l'on doit adopter, parce qu'il est déterminé par des forces chimiques, et qu'il reste constant tant que ces forces restent constantes. D'après cette définition, toute dissolution saline pouvant abandonner du sel, sans que sa température change, est nécessairement sursaturée. Je vais montrer qu'en général la sursaturation n'est point un terme fixe, et que la cause qui la produit est la même que celle qui retient l'eau liquide au-dessous de la température de sa congélation. Lorsqu'un liquide doit devenir solide, et même fluide élastique, le changement ne s'opère pas toujours à la température à laquelle il devrait réellement se faire. L'eau, par exemple, dont le point de congélation est à zéro, peut, dans des circonstances convenables, rester liquide à 10 ou 12 degrés au-dessous; et son ébullition, qui, dans un vase de métal, a lieu à 100 degrés, est très-sensiblement retardée dans des vaisseaux de verre. Le même liquide peut aussi conserver en dissolution une plus grande quantité d'acide

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome II, page 296

carbonique que ne le comporte la p
genre sont très-nombreux : leur int
stances déterminées, devrait être co
ils ne paraissent dépendre que de
qui est, en général, une force très
plus léger effort, on n'est jamais sû
où cette intensité serait à son maxi
a observé, dans quelques expérience
liquide à 10 degrés au-dessous de zé
qu'elle ne puisse conserver sa liquid
plus considérable. *Par inertie des m*
sairement une expression un peu v
une résistance au changement d'ét
vant être produite par plusieurs
difficulté des changements de positi
un milieu parfaitement homogène;
vant; la propriété conductrice du c
sant une résistante au dégagemen
calorique, peut maintenir l'équilibr
peut-être une influence électrique.
c'est que, par des causes qui parais
nité, on prévient ou l'on détruit
vient de parler. Ainsi, l'eau se cong
bout à peu près à 100 degrés dans d
ne prend point un excès d'acide carb
donne, lorsqu'on a soin de l'agiter.
ceau de glace introduit dans l'eau r
de zéro détermine très-sûrement sa
de l'affinité réciproque des molécule
grande à l'état solide qu'à l'état liqu
moyen de plus de détruire l'inert
inertes, surtout quand ils ont de
même effet.

» Les dissolutions salines surs
rapports avec l'eau restée liqui

ture de zéro, et tout ce qu'on vient de dire doit leur être appliqué. On peut obtenir ces dissolutions en évaporant très-lentement une portion du dissolvant ; mais il vaut encore mieux laisser refroidir par degrés insensibles les dissolutions saturées. Pour quelques sels, comme le sulfate et le carbonate de soude, le refroidissement peut être considérable, avant que la cristallisation se détermine ; mais, en général, il doit être très-faible. La cause générale qui produit la sursaturation étant évidemment la même pour chaque sel, il suffira d'observer ses effets dans ceux où ils se montrent avec le plus d'intensité. Je prendrai pour exemple le carbonate de soude.

» Une dissolution sursaturée de ce sel cristallise, comme l'eau restée liquide au-dessous de son point de congélation, soit par l'agitation, soit par l'immersion d'un cristal de carbonate de soude ou d'un corps étranger. De même encore que pour l'eau, on ne peut assigner le terme auquel la sursaturation s'arrête : *ce terme, dans chaque expérience, est tout à fait accidentel ; il dépend de la nature du vase, de son poli, de sa propriété conductrice, de l'agitation de l'air. Or, puisqu'on détermine la cristallisation dans une dissolution sursaturée de carbonate de soude par une légère agitation, il faut que la sursaturation dépende, non de l'affinité, mais d'une force purement mécanique ; car le mouvement ne peut par lui-même produire des effets chimiques.*

. . . .

» *La sursaturation ne paraît pas dépendre de l'affinité du sel pour son dissolvant ; car il s'en faut de beaucoup qu'elle lui soit proportionnelle. C'est encore une preuve qu'elle est due à une disposition particulière des molécules salines, en vertu de laquelle elles résistent plus ou moins à leur changement d'état.* »

C'est aussi à M. Gay-Lussac que l'on doit l'observation de ce fait, qu'une dissolution saturée bouillante de sulfate

de soude renfermée dans un tube scellé à la lam
tallise point en prenant la température ordina
en l'agitant fortement; mais que la cristallisa
subitement dès qu'on brise le bout du tube, et q
introduit. Cet illustre chimiste n'a pas donné d'e
de ce curieux phénomène; seulement, il a consta
pression atmosphérique n'en est pas la cause.

Ayant trouvé, il y a trois ans, qu'une disso
2 parties d'alun de chrome dans une partie d'eau,
100 degrés, dans un tube scellé à la lampe, n'
déposé de cristaux au bout de plusieurs mois, j
voir comment se comporterait une dissolution de
soude dans les mêmes circonstances. Je pris tr
verre d'environ 18 millimètres de diamètre int
à un bout; je mis dans chacun 30 grammes
sulfate de soude et 15 grammes d'eau; j'a
quelques fragments de verre à pointes et ar
dans le second, quelques bouts de fil de
troisième, je n'ajoutai rien au sel et à l'
les trois tubes à la lampe. Ils furent plo
minutes, dans l'eau bouillante, retirés e
que tout le sel fût dissous, puis plongé
le bain-marie pendant un quart d'heur
dissement, il n'y eut, pendant plus d
moindre indice de cristallisation dan
trois tubes, même en les agitant v
temps. Cette expérience a été faite
température du laboratoire avait v
grés centigrades. Ayant placé en
devant une fenêtre, pendant une
momètre était descendu à + 6 ou
vai le matin, au fond de tous, de
mais la quantité de sel qui avait
dans les trois tubes, me parut lo
qu'elle eût dû l'être à cette ter

tions si concentrées : les eaux mères devaient évidemment être encore sursaturées. En agitant, à plusieurs reprises, les tubes dans le but de déterminer une cristallisation plus abondante, je vis avec étonnement que j'obtenais un résultat contraire; par suite de l'élévation de la température à environ 20 degrés, qui eut lieu dans la journée, et par une agitation fréquente, les cristaux des trois tubes se sont peu à peu redissous totalement dans leur eau mère. Les tubes, replacés plusieurs fois dans les mêmes conditions, et traités de même, me donnèrent toujours les mêmes résultats. En les laissant dans leur position verticale, et en ne les agitant pas, le culot de sel qui se déposait à une température de 5 à 6 degrés ne se redissolvait pas, même à 25 degrés, si ce n'est la partie supérieure, et il se formait alors une petite couche de liqueur plus dense au-dessus des cristaux.

Après avoir exposé ces dissolutions à une température de 3 à 4 degrés, pendant une nuit très-fraîche, je brisai, le matin suivant, les bouts supérieurs des tubes au moyen d'un trait de lime. Les liqueurs ne cristallisèrent pas immédiatement par leur contact avec l'air; mais, en les versant dans des capsules, elles se prirent instantanément en une masse ou bouillie cristalline. En voulant sortir les cristaux qui étaient au fond de l'un des tubes, je vis qu'en les touchant avec une baguette de verre, de limpides et transparents qu'ils étaient, ils devenaient opaques à l'endroit touché, et l'opacité se propageait rapidement dans toute la masse du sel. Dans les deux autres tubes, les cristaux sont aussi devenus opaques en peu de temps par leur simple contact avec de l'air. Tous ces cristaux, bien essuyés et examinés, se trouvèrent contenir entre 50 et 51 pour 100 de leur poids d'eau de cristallisation, c'est-à-dire 8 équivalents. Le sel provenant des liqueurs prises en masse en les versant dans les capsules, fut égoutté et pressé entre des doubles de papier joseph : débarrassé ainsi de son eau mère, il était sous forme de petites lamelles brillantes, qui perdaient

56 pour 100 de leur poids par la chaleur; c'était
de soude avec les 10 équivalents d'eau de cristallis
prend ordinairement.

L'explication théorique du phénomène de la s
tion, donnée, il y a trente ans, par M. Gay-Luss
explication, si lucide et si logiquement déduite
connus alors, était évidemment insuffisante pour m
compte de ceux que je venais d'observer. En
liqueurs sursaturées renfermées dans mes tubes s
cristallisaient ni par l'agitation, ni par l'influ
aspérités des fragments de verre ou des fils de plati
que leur température se maintenait au-dessus de 12
je ne pouvais cependant pas en attribuer la cause
ment à l'inertie des molécules, à leur résistance
gement d'état, puisque, par suite d'un léger ab
température au-dessous de 10 degrés, une cer
de sel cristallisait spontanément; et ce sel
ensuite dans son eau mère, restée à l'état d
lorsque la température remontait à 20 degr
l'ai déjà dit, ce sel n'était pas du sulfate de
cristallisé avec 10 équivalents d'eau (ar
d'ailleurs par sa limpidité, tant qu'il se t
la liqueur où il prend naissance); il ne co
valents d'eau de cristallisation.

Nos Traités de chimie ne font point m
de soude cristallisé avec 8 équivalents
singulière propriété de devenir immé
son contact avec l'air ou d'autres
hasard me l'a fait découvrir, comm
vu, dans le *Manuel de Chimie* de
avait déjà été signalé par M. Fara
chimistes l'avaient obtenu en lais
ment dans des vases couverts, d

(1) L. Gmelin, *Handbuch der Chemie*

bouillantes de ce sel. Il avait probablement pris naissance dans des liqueurs à l'état de sursaturation, comme dans mon expérience. Sa production avait-elle été fortuite? ou plutôt ne provenait-elle pas d'une propriété particulière de ces dissolutions, qui avait échappé jusqu'à présent à l'observation des chimistes?

Les recherches que j'ai faites à ce sujet ont pris peu à peu plus d'extension que je ne me proposais d'abord de leur en donner : depuis plus de deux ans, j'étudie avec soin les propriétés des dissolutions sursaturées de sulfate de soude, de carbonate de soude, d'alun, etc. Comme j'ai observé des faits qui ne sont point connus, et qui me paraissent présenter de l'intérêt, j'ai fait un résumé de ce travail, et j'ai l'honneur de le soumettre à l'Académie, espérant qu'elle voudra bien l'accueillir favorablement.

I. — *Observations sur les dissolutions sursaturées de sulfate de soude.*

§ 1. — J'ai introduit des cristaux bien limpides de sulfate de soude pur dans des tubes de verre de 12 à 18 millimètres de diamètre, et de 2 $\frac{1}{2}$ à 3 décimètres de longueur, fermés à un bout.

Dans les uns, tubes n° 1, je n'ai rien ajouté au sel cristallisé;

Dans d'autres, tubes n° 2, j'ai ajouté au sel 25 pour 100, ou un quart de son poids d'eau;

Dans d'autres, tubes n° 3, j'ai ajouté au sel 50 pour 100, ou moitié de son poids d'eau;

Dans d'autres enfin, tubes n° 4, j'ai ajouté au sel son propre poids d'eau.

J'ai scellé tous ces tubes à la lampe, puis je les ai plongés dans l'eau bouillante pendant vingt à vingt-cinq minutes, en les en retirant à plusieurs reprises pour les bien agiter, afin de faciliter la dissolution du sel; ensuite je les ai laissé refroidir, en les plaçant dans une position verticale.

Dans les tubes n° 1, où le sel était simple
fié dans son eau de cristallisation, il restait
tité assez considérable de sel déshydraté pulvé
dissous : rassemblé au fond du tube, il y formait
refroidissement, un dépôt très-légèrement tr
ayant plus du tiers de la hauteur qu'avait la c
dissolution limpide, saturée à 100 degrés, qui
au-dessus.

Dans les tubes n° 2, où je n'avais ajouté a
25 pour 100 de son poids d'eau, il restait aussi u
sel non dissous, mais peu considérable.

Dans les tubes n° 3 et n° 4, la dissolution d
complète.

§ 2. — Exposés à une température de 20 à 2
n'y eut de cristallisation dans aucun des tubes.

Lorsque la température n'excédait pas 18 de
formait, au bout de quelques heures, dans le
et n° 2, une cristallisation limpide, transpa
dépôts de sel déshydraté non dissous. Elle
abondante, tant qu'on maintenait les tub
18 degrés ; mais la quantité de cristaux augm
qu'on exposait ces tubes à des températures

Les dissolutions ne cristallisaient pas
tubes n° 3, même en les agitant viveme
température était maintenue au-dessus de
dans les tubes n° 4, tant que la tempér
à quelques degrés au-dessus de zéro.

A la température d'environ 7 à 8 de
tubes n° 3, et vers zéro degré, celles
mençaient aussi à déposer spontaném
blables à ceux des tubes n° 1 et n° 2.

Dans tous tous ces tubes, la quan
peu abondante, tant qu'on les main
où la cristallisation commençait ;
mesure qu'on les exposait à des

plus basses. Par contre, le sel cristallisé se redissolvait peu à peu dans son eau mère par l'agitation, lorsqu'on mettait les tubes à une température un peu plus élevée.

En brisant le bout supérieur de l'un quelconque d'entre eux au moyen d'un trait de lime, la liqueur, par l'effet du simple contact de l'air, cristallise, pour ainsi dire, en masse au bout de peu de temps : cela a lieu immédiatement en y plongeant le bout d'une baguette de verre, de bois, ou de métal ; il se forme alors instantanément à l'entour de la baguette, de petites lamelles ressemblant à des barbes de plume, qui s'étendent et se propagent rapidement du haut au bas de la liqueur : lorsqu'elles arrivent au sel cristallisé au fond du tube, ce sel perd immédiatement sa transparence, et devient en peu de temps tout opaque.

Le sel qui cristallise instantanément dans ces dissolutions sursaturées, par l'effet du contact de l'air ou d'un corps étranger, est en aiguilles ou lamelles transparentes, contenant toujours 10 équivalents d'eau de cristallisation ; tandis que les cristaux denses, limpides, qui se déposent dans les tubes scellés, et qui deviennent opaques par le contact d'autres corps, ne contiennent jamais plus de 8 équivalents d'eau.

J'ai successivement préparé un grand nombre de ces tubes, *et dans tous, sans exception, les dissolutions, déposant, tantôt des cristaux, tantôt les redissolvant, selon les variations de la température entre zéro et + 25 degrés, se sont constamment maintenues à l'état de sursaturation.*

Je conserve un certain nombre de ces tubes depuis près de trois ans.

§ 3. — L'état de sursaturation se maintient dans ces tubes scellés, même à des températures inférieures à zéro J'en ai exposé à — 4 degrés sans que cet abaissement de leur température y produisît d'autre d'effet que d'augmenter la quantité de sel cristallisé à 8 HO.

Lorsqu'on les plonge dans un mélange de gla
de sel marin, produisant un froid de — 16 à — 2
les liqueurs y gèlent, et souvent les tubes éclatent
de la dilatation que l'eau éprouve en se solidifiant
dant j'ai eu des tubes qui ont résisté; en les plaçan
à une température d'environ 15 degrés pour dé
liqueurs, j'ai vu que les cristaux limpides à 8H
renfermaient avant leur immersion dans le mélan
gérant, étaient devenus opaques, et que les liqueu
l'effet de la congélation, avaient déposé une masse fe
de sel à 10HO. Ainsi, l'état de sursaturation de ce
lutions exposées à de basses températures dans le
scellés, paraît se maintenir jusqu'à ce que le di
gèle, et il semble naturel qu'il cesse alors. Cepen
dois rapporter ici un fait assez curieux que j'ai obse

J'avais deux tubes scellés contenant chacun une
tion de 12 grammes de sulfate de soude crist
15 grammes d'eau, opérée à 100 degrés, co
dit § 1. Ces dissolutions étaient restées pend
mois à des températures variant entre + 2 e
sans cristalliser. En hiver, à une tempéra
— 3 degrés, il s'y déposait une cristallisatio
peu abondante, et qui se redissolvait da
lorsque la température remontait à + 8 o
Après une journée froide à — 4 degrés, qui
une cristallisation de sel à 8HO dans les d
laissai devant la fenètre pendant la nuit à
— 10 degrés. Le matin suivant, les d
gelées dans les deux tubes; je les ai ren
toire, dont la température était à 12
quelques heures, j'ai vu que, dans l'u
taux à 8HO étaient devenus opaque
en outre, une cristallisation assez ab
en lamelles; dans ce tube, l'état de su
Dans l'autre tube, au contraire, la

peu liquéfiée; les cristaux à 8HO, restés transparents, se sont redissous, et la liqueur avait conservé l'état de sursaturation comme avant sa congélation.

J'ai cherché inutilement à reproduire ce dernier phénomène avec des dissolutions sursaturées de sulfate de soude; mais je l'ai observé plusieurs fois avec des dissolutions sursaturées d'alun, ainsi que je le dirai plus tard.

§ 4. — Pour obtenir facilement des dissolutions sursaturées de sulfate de soude, et le sel $SO^3, NaO + 8HO$ qui y prend naissance, il n'est nullement indispensable d'opérer dans des tubes scellés à la lampe. Il suffit de mettre dans une fiole ou dans un petit matras 100 parties de sel cristallisé à 10HO avec 40, 50, 60, etc., parties d'eau, chauffer et agiter jusqu'à ce que le sel soit dissous, et lorsque la dissolution est bouillante, ôter la fiole du feu, et la boucher avec un bouchon de liége (1). Ces dissolutions conservent l'état de sursaturation pendant plusieurs mois, en ne débouchant pas les fioles; et, à même concentration, elles déposent le sel à 8HO aux mêmes températures que dans les tubes scellés à la lampe.

Lorsqu'on n'a pour but que d'obtenir ce sel, le mieux est de se servir de dissolutions aussi concentrées que possible; pour cela, on peut n'ajouter qu'environ 40 parties d'eau à 100 parties de sulfate de soude cristallisé, non effleuri, chauffer doucement en agitant de temps en temps, afin que le sel se dissolve totalement à une température de 40 à 45 degrés; on peut alors pousser la chaleur jusqu'à l'ébullition sans qu'il se précipite de sel, quoique la dissolution en contienne plus que l'eau bouillante n'en pourrait dissoudre.

---

(1) En bouchant la fiole pendant que la liqueur bout encore, il s'y fait un vide par le refroidissement; dans ce cas, le bouchon est difficile à retirer, et l'air, se précipitant alors avec force dans la fiole, occasionne parfois immédiatement la cristallisation en masse de la liqueur. Ces inconvénients peuvent être évités aisément en ne bouchant la fiole que quelques instants après l'avoir ôtée du feu.

Cette dissolution, exposée dans la
température basse, donne, du jour au l
tallisation abondante de sel à 8HO.
fond de la fiole en une masse compacte
la surface présente des mamelons cann
se forme aussi des prismes longs à qu
rhombe; ces prismes ont la même comp
des mêmes propriétés que le sel en mas

Après avoir débouché la fiole pour e
celle-ci se prend souvent en masse (la
dant qu'on la fait écouler, et empât
à 8HO, qui deviennent immédiatemen
cet inconvénient en chauffant légèrem
d'une petite lampe à alcool, le haut du
de la déboucher pour en faire écouler l

Ce sulfate de soude, qui cristallise d
saturées, est plus dur que le sel ordi
10 équivalents d'eau; il faut souvent b
sortir la masse de sel. Au contact de l'a
il devient blanc opaque, en s'échauffan
être devenu opaque, il s'effleurit prom
sec, comme le sulfate de soude ordinai

Sa composition, d'après ce que j'ai d

SO^3	500,00
NaO	387,17
8HO	900,00
	1787,17

tandis que celle du sulfate de soude cri

SO^3	500,00
NaO	387,17
10HO	1125,00
	2012,1

§ 5. — L'état de sursaturation de
général, présentant dans les circo

grande instabilité, on n'avait jusqu'à présent reconnu à ces dissolutions sursaturées d'autres propriétés particulières que celle de cristalliser subitement par l'agitation, ou par l'effet du contact de l'air ou d'autres corps chimiquement inertes. Les chimistes ont naturellement pensé que ces corps n'agissaient que mécaniquement, en produisant de l'agitation dans la liqueur, et en détruisant par là l'inertie des molécules ou leur résistance au changement d'état, qui doit effectivement être une force très-faible, cédant au plus léger effort.

Il résulte des expériences décrites ci-dessus, que l'état de sursaturation des dissolutions de sulfate de soude présente, au contraire, une grande stabilité, lorsqu'elles sont renfermées dans des vases clos; qu'alors, ni l'influence des aspérités de ces vases ou des corps chimiquement inertes (tels que fragments de verre, de bois, de métaux, etc.) qu'on y a introduits avant leur refroidissement, ni l'agitation la plus violente, ne peuvent y produire cette cristallisation subite de sel à 10 équivalents d'eau de cristallisation : tandis que, lorsque ces dissolutions sont suffisamment concentrées, elles déposent toujours spontanément, en restant parfaitement tranquilles, par l'effet d'un simple abaissement de leur température, une certaine quantité de cristaux contenant 8 équivalents d'eau, et cela tout en restant sursaturées. Or, même en admettant que l'inertie des molécules ou leur résistance au changement d'état contribue en quelque sorte à la production et au maintien de l'état de sursaturation, il est évident qu'elle n'est pas l'unique, la principale cause du phénomène, puisqu'il est à présent constaté qu'une partie du sel dissous peut prendre l'état solide et cristalliser sans que l'état de sursaturation cesse d'exister pour cela dans les dissolutions.

Avant de rendre compte des expériences que j'ai faites dans le but de découvrir cette cause, et la nature de l'action que l'air et les autres corps exercent sur ces dissolutions lorsqu'ils y détruisent subitement l'état de sursaturation, je

vais d'abord terminer ce qui me reste à dire
priétés qu'elles possèdent tant qu'elles restent
les vases clos, sans contact avec les corps extéri

§ 6. — Une des plus remarquables de ces pr
qu'on était loin de leur supposer, est celle d'av
toutes les dissolutions salines dans les circonst
naires, des points ou termes fixes de saturation
la température, et déterminés par des forces
c'est-à-dire, d'après la définition donnée pa
Lussac, *des termes où, à une température*
toujours en contact avec le sulfate de soude à 8
d'eau, qui y prend naissance, elles ne peuvent
prendre ni en abandonner aucune portion.

Cette propriété a été constatée par les expér
vantes.

J'ai exposé pendant trente heures à une t
constante de zéro degré dans de la glace fondante

N° I. Une fiole bouchée, contenant une dissoluti
chaleur de l'ébullition, comme il est dit § 4, de 10
sulfate de soude cristallisé, 200 parties; dans 50 g
100 parties.

N° II. Une fiole bouchée, contenant une di
même, avec 75 grammes du même sel, 100 parti
d'eau, 100 parties.

N° III. Un tube scellé, contenant une dissol
grés, avec 21 grammes du même sel, 210 pa
d'eau, 100 parties.

N° IV. Un tube scellé, contenant une diss
grés, avec 30 grammes du même sel, 200 p
d'eau, 100 parties.

N° V. Un tube scellé, contenant une diss
grés, avec 13gr,5 du même sel, 90 parties
100 parties.

Ces dissolutions étaient préparées
elles ont d'abord été exposées à une
6 degrés; à cette température, un

sel à 8HO avait cristallisé dans la fiole n° I, et dans les tubes n° III et n° IV. Dans la fiole n° II et le tube n° V, il n'y avait pas de cristaux.

Après avoir été exposés ensemble pendant trente heures à zéro dans la glace fondante, il y avait dans la fiole n° I et dans les tubes n° III et n° IV, des cristallisations assez abondantes de sel à 8HO; dans la fiole n° II, la cristallisation était peu abondante, de même que dans le tube n° V. Je brisai alors successivement le haut des tubes au moyen d'un trait de lime; je débouchai de même les fioles, et je versai promptement une certaine quantité de la dissolution, ou eau mère de chacun, dans une capsule de platine tarée, que je pesai immédiatement. Ces eaux mères, qui cristallisaient dès qu'elles étaient dans la capsule, ont été soigneusement évaporées à siccité à une douce chaleur, et le résidu chauffé à environ 300 degrés jusqu'à ce qu'il ne perdît plus rien de son poids. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Fiole n° I.

16gr,827 d'eau mère ont donné 2,795 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr			
2,795	sel anhydre......	19,92	parties.
14,032	eau............	100,00	»
16,827			

Fiole n° II.

7gr,923 d'eau mère à 0 degré ont donné 1,317 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr			
1,317	sel anhydre......	19,94	parties.
6,606	eau............	100,00	»
7,923			

Tube n° III.

11gr,467 d'eau mère à 0 degré ont donné 1,855 de sulfate de soude anhydre.

D'où

$1^{gr},855$	sel anhydre.......
9,612	eau ....
11,467	

Tube n° IV.

15gr,403 d'eau mère à 0 degré ont do
soude anhydre.

D'où

$2^{gr},480$	sel anhydre......
12,923	eau 1
15,403	

Tube n° V.

11gr,703 d'eau mère à 0 degré ont do
soude anhydre.

D'où

$1^{gr},933$	sel anhydre......
9,770	eau 1
11,703	

La moyenne des cinq expériences e

Sel anhydre............ 1

Eau.................. 10

Ces résultats sont suffisamment conc
que toutes ces dissolutions, plus ou m
n'en ont retenu que des quantités sensi
avoir cristallisé à la température de 0
leurs évidemment conservé l'état de s
dans ces eaux mères 100 parties d'eau
dissolution 19part,62 de sulfate de so
que, d'après les expériences de M. Ga
d'eau à 0 degré ne peuvent dissoudre
aussi cristallisent-elles, pour ainsi di
lamelles à 10HO) dès qu'elles cesse
de la cause qui produit la sursatur

§ 7. — J'ai préparé des dissolutions saturées bouillantes de sulfate de soude dans cinq fioles que j'ai bouchées immédiatement, et je les ai placées dans un caveau où la température s'est maintenue à 10 degrés pendant toute la durée de l'expérience (en hiver). Dans toutes il s'est formé, au bout de quelques heures, une cristallisation de sel à 8HO. Après avoir laissé ces fioles dans le caveau pendant le temps indiqué ci-après, je les ai débouchées, et j'ai évaporé une certaine quantité d'eau mère de chacune pour en déterminer la richesse. Voici les résultats que j'ai obtenus :

N° I. Fiole restée pendant vingt-quatre heures à une température de 10 degrés :

6gr,888 d'eau mère à 10 degrés ont donné 1,606 de sulfate de soude anhydre.

D'où

1gr,606	sel anhydre......	30,4	parties.
5,282	eau............	100,0	»
6,888			

N° II. Fiole restée pendant deux jours à 10 degrés :

5gr,251 d'eau mère à 10 degrés ont donné 1,232 de sulfate de soude anhydre.

D'où

1gr,232	sel anhydre....	30,65	parties.
4,019	eau...........	100,00	»
5,251			

N° III. Fiole restée pendant trois jours à 10 degrés :

5gr,211 d'eau mère à 10 degrés ont donné 1,216 de sulfate de sulfate de soude anhydre.

D'où

1gr,216	sel anhydre......	30,44	parties.
3,995	eau............	100,00	»
5,211			

N° IV. Fiole restée pendant quatr

7gr,782 d'eau mère à 10 degrés ont do
soude anhydre.

D'où

gr 1,813	sel anhydre.....	3
5,969	eau	1(
7,782		

N° V. Fiole restée pendant sept jo

5gr,572 d'eau mère à 10 degrés ont d
soude anhydre.

D'où

gr 1,308	sel anhydre....	
4,264	eau	1(
5,572		

N° VI. La fiole n° III, rebouchée
en avoir ôté les 5gr,211 d'eau mère
pendant sept jours, dans le caveau;
température de 10 degrés :

6gr,173 d'eau-mère à 10 degrés de ce
de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr 1,440	sel anhydre......
4,733	eau ....
6,173	

La moyenne des six expériences

Sulfate de soude anhydre.......
Eau......................

(1) Après avoir versé une certaine quantit
le reste se prend ordinairement en masse cr
moments ; cependant il est arrivé quelquefois
ment la fiole, que le reste de la liqueur a con
comme si la fiole n'avait pas été débouchée. C

tandis qu'une dissolution simplement saturée à 10 degrés, est composée de

Sulfate de soude anhydre...	9,3 parties.
Eau....................	100,0 »

Les liqueurs sursaturées de toutes ces fioles, après avoir déposé des cristaux à 8HO à une température de 10 degrés, maintenue pendant plus ou moins de temps, ont donc aussi retenu en dissolution des quantités de sel sensiblement égales. Les eaux mères se prenaient en masse cristallisée en lamelles à 10HO dès qu'elles étaient versées dans la capsule de platine.

§ 8. — Pour les températures supérieures à 10 degrés, j'ai opéré de la manière suivante :

J'ai préparé, dans un certain nombre de fioles, des dissolutions saturées bouillantes avec un petit excès de sel non dissous. Pour cela, je mettais dans chacune 40 grammes de sulfate de soude cristallisé à 10HO et 10 grammes d'eau ; je chauffais d'abord doucement, en agitant, afin de dissoudre le plus de sel possible, puis je poussais la chaleur jusqu'à pleine ébullition, et je bouchais ensuite les fioles, dont environ la moitié de la capacité était remplie par la dissolution. Ces dissolutions (ainsi que je l'ai déjà dit § 2) commencent déjà, à la température de 18 degrés, à déposer des cristaux à 8HO sur le dépôt de sel déshydraté non dissous.

Quelques-unes de ces fioles furent placées dans un caveau dont la température s'est maintenue à 13 degrés, sans variation bien sensible pendant deux jours ; je les ai alors débouchées pour constater la richesse des eaux mères à cette température.

Pour les températures de 16, 17, 18, 19 et 20 degrés, je prenais de ces fioles contenant des cristaux déposés à une température inférieure de 3 à 4 degrés ; je les plongeais pendant deux à trois heures dans une bassine remplie d'eau maintenue constamment à la température voulue, au

moyen d'une petite lampe dont la fla
conséquence. Je tenais le col de la fiol
bois, et je l'agitais presque continuel
liqueur redissolvît jusqu'à saturation
qu'elle pouvait redissoudre. Je débou
et j'évaporais à siccité une certaine
liqueur qu'elle contenait. Voici les résul

§ 9. — A la température de 13 degr

Première fiole.

4gr,176 d'eau mère à 13 degrés ont don
soude anhydre.

D'où

gr 1,064	sel anhydre.....	34
3,112	eau	100
4,176		

Deuxième fiole.

5gr,589 d'eau mère à 13 degrés ont d
de soude anhydre.

D'où

gr 1,432	sel anhydre.....	34
4,157	eau	100
5,589		

Troisième fiole.

4gr,758 d'eau mère à 13 degrés ont don
soude anhydre.

D'où

gr 1,212	sel anhydre.....	34
3,546	eau	10
4,758		

La moyenne des trois expériences

Sulfate de soude anhydre.
Eau.................

tandis qu'une dissolution simplement saturée à 13 degrés est composée de

Sulfate de soude anhydre..	11,2	parties.
Eau..................	100,0	»

§ 10. — A la température de 16 degrés :

Première fiole.

3gr,547 d'eau mère à 16 degrés ont donné 0,99 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr			
0,990	sel anhydre	38,71	parties.
2,557	eau	100,00	»
3,547			

Deuxième fiole.

8gr,388 d'eau mère à 16 degrés ont donné 2,343 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr			
2,343	sel anhydre	38,76	parties.
6.045	eau	100,00	»
8,388			

La moyenne des deux expériences est

Sulfate de soude anhydre.	38,73	parties.
Eau.................	100,00	»

tandis qu'une dissolution simplement saturée à 16 degrés est composée de

Sulfate de soude anhydre..	14,3	parties.
Eau..................	100,0	»

§ 11. — A la température de 17 degrés :

Première fiole.

7gr,182 d'eau mère à 17 degrés ont donné 2,055 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr 2,055	sel anhydre.....	40
5,127	eau...........	100
7,182		

Deuxième fiole.

6gr,815 d'eau mère à 17 degrés ont do
soude anhydre.

D'où

gr 1,940	sel anhydre.....	39
4,875	eau............	100
6,815		

Troisième fiole.

7gr,22 d'eau mère à 17 degrés ont dom
soude anhydre.

D'où

gr 2,07	sel anhydre.....	40,
5,15	eau............	100,
7,22		

Quatrième fiole.

6gr,335 d'eau mère à 17 degrés ont d
de soude anhydre.

D'où

gr 1,807	sel anhydre.....	39
4,528	eau...........	100
6,335		

La moyenne des quatre expériences

Sulfate de soude anhydre.....
Eau.....................

tandis qu'une dissolution simplem
est composée de

Sulfate de soude anhydre.....
Eau ....

§ 12. — A la température de 18 degrés :

Première fiole.

7gr,939 d'eau mère à 18 degrés ont donné 2,331 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr 2,331	sel anhydre.....	41,56	parties.
5,608	eau...........	100,00	»
7,939			

Deuxième fiole.

8gr,655 d'eau mère à 18 degrés ont donné 2,544 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr 2,544	sel anhydre.....	41,63	parties.
6,111	eau...........	100,00	»
8,655			

Troisième fiole.

7gr,8 d'eau mère à 18 degrés ont donné 2,305 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr 2,305	sel anhydre.....	41,94	parties.
5,495	eau...........	100,00	»
7,800			

Quatrième fiole.

7gr,718 d'eau mère à 18 degrés ont donné 2,265 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr 2,265	sel anhydre.....	41,54	parties.
5,453	eau...........	100,00	»
7,718.			

Cinquième fiole.

8gr,5 d'eau mère à 18 degrés ont donné 2,492 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr 2,492	sel anhydre.....	41,48
6,008	eau...........	100,00
8,500		

La moyenne des cinq expériences est

Sulfate de soude anhydre.....	41,63
Eau......................	100,00

tandis qu'une dissolution simplement satur
est composée de

Sulfate de soude anhydre.....	16,8
Eau......................	100,0

§ 13. — A la température de 19 degrés :

Première fiole.

8gr,796 d'eau mère à 19 degrés ont donné
de soude anhydre.

D'où

gr 2,660	sel anhydre. ...	43,35
6,136	eau...........	100,00
8,796		

Deuxième fiole.

8gr,545 d'eau mère à 19 degrés ont don
de soude anhydre.

D'où

gr 2,577	sel anhydre.....	4
5,968	eau...........	1
8,545		

Troisième fiol

8gr,67 d'eau mère à 19 degrés ont
soude anhydre.

D'où

gr 2,63	sel anhydre.....	43,54	parties.
6,04	eau...........	100,00	»
8,67			

La moyenne des trois expériences est

Sulfate de soude anhydre.....	43,35	parties.
Eau.....................	100,00	»

tandis qu'une dissolution simplement saturée à 19 degrés est composée de

Sulfate de soude anhydre.....	18,1	parties.
Eau.....................	100,0	»

§ 14. — A la température de 20 degrés :

Première fiole.

7gr,96 d'eau mère à 20 degrés ont donné 2,465 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr 2,465	sel anhydre.....	44,86	parties.
5,495	eau...........	100,00	»
7,960			

Deuxième fiole.

8gr,19 d'eau mère à 20 degrés ont donné 2,525 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr 2,525	sel anhydre.....	44,57	parties.
5,665	eau...........	100,00	»
8,190			

Troisième fiole.

7gr,785 d'eau mère à 20 degrés ont donné 2,412 de sulfate de soude anhydre.

D'où

gr 2,412	sel anhydre.....	44,89 p
5,373	eau	100,00
7,785		

Quatrième fiole.

7^{gr},455 d'eau mère à 20 degrés ont donné 2
soude anhydre.

D'où

gr 2,300	sel anhydre.....	44,61 p
5,155	eau	100,00
7,455		

La moyenne des quatre expériences est

Sulfate de soude anhydre.....	44,73
Eau......................	100,00

tandis qu'une dissolution simplement satur
est composée de

Sulfate de soude anhydre.....	19,5
Eau......................	100,0

Dans ces expériences à la températur
ce n'est pas seulement le sel à 8HO qui
son eau mère, mais encore une certaine
déshydraté sur lequel les cristaux à 8HO
à une température inférieure.

§ 15. — Ces eaux mères représentent
sulfate de soude, saturées à l'état de
différentes températures mentionnées
duit par le calcul, en sel à 8HO et à
de sel anhydre qu'elles contiennent
l'eau; et j'en ai dressé la Table synop
placé en regard la richesse des diss
simplement saturées aux mêmes
circonstances ordinaires.

TEMPÉRATURE.	DISSOLUTION DE SULFATE DE SOUDE SATURÉE A L'ÉTAT DE SIMPLE SATURATION.		DISSOLUTION DE SULFATE DE SOUDE SATURÉE A L'ÉTAT DE SURSATURATION.		
	SEL anhydre dissous par 100 parties d'eau. A	SEL cristallisé à 10 HO dissous par 100 parties d'eau. B	SEL anhydre dissous par 100 parties d'eau. C	SEL cristallisé à 8 HO dissous par 100 parties d'eau. D	SEL cristallisé à 10 HO dissous par 100 parties d'eau. E
0°	5,02	12,11	19,62	49,35	59,23
10	9,3	23,91	30,49	88,92	112,73
13	11,2	29,6	34,27	105,84	137,48
16	14,3	39,61	38,73	128,58	172,6
17	15,6	44,1	39,99	135,55	184,01
18	16,8	48,41	41,63	145,16	200,09
19	18,1	53,41	43,35	155,89	218,34
20	19,5	58,74	44,73	164,97	234,4
103,17	42,65	210,67 (*)	"	"	"

(*) Ainsi que je l'ai déjà dit § 4, lorsqu'on a fait dissoudre de 240 à 250 parties de sulfate de soude cristallisé ordinaire dans 100 parties d'eau, à une température d'environ 40 à 45 degrés, on peut souvent pousser la chaleur jusqu'à l'ébullition, et même faire bouillir la dissolution pendant quelques minutes, sans qu'elle dépose du sel. J'ai eu de ces liqueurs bouillantes, que j'ai laissé refroidir dans des fioles bouchées, qui tenaient en dissolution jusqu'à 46 parties de sulfate de soude anhydre par 100 parties d'eau.

§ 16. — En faisant abstraction de la cause qui maintient l'état de sursaturation, on pourrait re dissolutions refroidies dans des vases clos comme un sel qui aurait une solubilité beaucoup plus g celle que possède le sulfate de soude dans les circ ordinaires. Or cette grande solubilité dont jouit le soude dans ces dissolutions, et la quantité anorm de cristallisation qu'il prend en cristallisant, prou demment qu'il ne s'y trouve pas dans son état natu a éprouvé une modification dans sa constitution laire qui change notablement quelques-unes de priétés. Cet état modifié des molécules salines per que les dissolutions restent isolées dans les vases clo se sont refroidies, et que leur température n'est pas assez pour que le dissolvant gèle. Lorsqu'on ouvre c et que, par l'effet du contact de l'air ou d'autres c dissolution sursaturée dépose subitement une gran tité de sel à 10 équivalents d'eau de cristallisation pas, selon moi, simplement un changement d'état, sage de l'état liquide à l'état solide qui a lieu; je c lors le sel dissous passe d'abord de l'état molécul (sous lequel il ne peut prendre que 8 équivale l'état moléculaire ordinaire ou normal (sou prend toujours 10 équivalents en cristallisa ratures ordinaires de l'atmosphère); et com nier état, il est beaucoup moins soluble qu il cristallise immédiatement, pour ainsi di comparant les quantités de sel indiquées da et E de la Table, on voit combien cette c être abondante, lorsque ce passage de l'é moléculaire normal a lieu.

De même, lorsque par l'effet du cont gers, le sulfate de soude cristallisé ave devient opaque, ce sel passe aussi d modifié à l'état moléculaire normal;

parence, il perd en même temps la grande solubilité dont il jouissait dans la liqueur où il a pris naissance, et qui est indiquée dans la colonne D de la Table.

§ 17. — Conformément à ce que je viens de dire, j'appellerai donc *dissolutions de sulfate de soude modifié* (1), ces dissolutions qui se maintiennent à l'état de sursaturation lorsqu'elles sont renfermées dans des vases clos. Mais je dois faire observer ici que, même envisagées sous ce point de vue (c'est-à-dire comme des dissolutions du sel modifié à 8 HO dans l'eau), elles présentent encore le phénomène de la sursaturation : généralement elles ne commencent à déposer des cristaux à 8 HO qu'à une température inférieure à celle qui limite leur point de saturation.

Une dissolution saturée bouillante de sulfate de soude (sans excès de sel déshydraté non dissous) refroidie dans un tube scellé ou dans une fiole bouchée, ne commence à déposer des cristaux à 8 HO que lorsque sa température a été abaissée à environ 13 ou 12 degrés; et pourtant la cristallisation devrait déjà commencer à la température d'environ 19 degrés, comme d'ailleurs cela a lieu lorsqu'il y a au fond du tube ou de la fiole un petit excès de sel déshydraté non dissous (tubes n^{os} I et II, § 2).

Une dissolution bouillante de 2 parties de sulfate de soude cristallisé ordinaire, dans 1 partie d'eau refroidie dans un vase clos (représentant 145^{part},6 de sel à 8 HO dissous dans 100 parties d'eau), et dont le point de saturation est à 18 degrés d'après la Table ci-dessus, ne commence ordinairement à déposer des cristaux à 8 HO que lorsque sa température est descendue à environ 9 ou 8 degrés.

Une pareille dissolution de parties égales de sel ordinaire

---

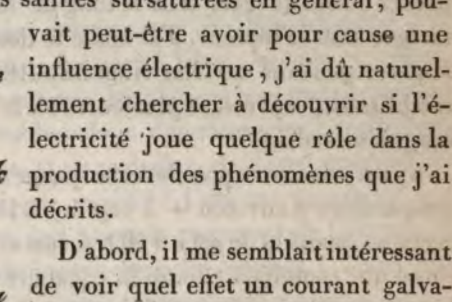
(1) Par l'expression de *sulfate de soude modifié*, j'entends simplement désigner en ce moment le fait du changement qui s'est opéré dans les propriétés du sel, quelle que soit d'ailleurs la modification que sa constitution moléculaire a éprouvée, et sans me préoccuper de l'explication théorique que ce phénomène pourra recevoir.

à 10 HO et d'eau, devrait commencer à
8 degrés; et pourtant elle ne commence à
taux à 8 HO que vers 0 degré.
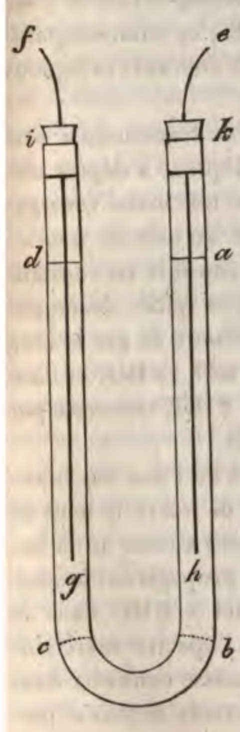
Il y a donc toujours un retard; ces disso
mencent à déposer des cristaux de sel mod
leur température a été abaissée d'un certai
grés au-dessous de la température qui lim
leur point de saturation. J'ai dit qu'une di
bouillante de sulfate de soude, refroidie da
(représentant une dissolution de sel modifi
20 degrés), ne commence à cristalliser q
été refroidie à environ 12 ou 13 degrés :
excédant la quantité qui est necessaire pou
cette température, cristallise en peu de te
la dissolution reste en contact avec ce sel
se sursature plus. Si sa température baisse
continue à déposer du sel. En élevant de q
température (à 16 degrés par exemple), et
queur, celle-ci redissout, jusqu'à saturatio
sel qu'elle avait déposé, et le dépose encore
température à 12 degrés; mais si l'on élèv
assez (à 22 ou 23 degrés par exemple) po
redissoudre par l'agitation tout le sel qui a
tallisé, alors la dissolution se sursature de
sa température baisse, et elle ne recomme
cristaux que vers 13 à 12 degrés. Tout
Lussac a dit, en comparant l'état de surs
solutions salines en général, à l'état de l'
au-dessous de zéro, et en en attribuant
tance des molécules au changement d'é
parfaitement applicable à ces dissolu
sulfate de soude modifié. J'ai eu de ce
bouillantes, refroidies dans des tubes
tées pendant longtemps à une tempér
grés sans cristalliser; en les agitant a

ɔrmait subitement un précipité d'une certaine quantité de el à 8 HO en petits cristaux presque pulvérulents. L'agiation seule a suffi ici pour vaincre la résistance des molé-ules au changement d'état, et faire cesser l'état de sursa-uration : la dissolution et le sel pulvérulent déposé sont l'ailleurs restés à l'état modifié. Je reviendrai plus tard aux aits signalés dans ce paragraphe, lorsque j'aurai décrit 'action que les corps étrangers chimiquement inertes xercent sur les dissolutions de sulfate de soude modifié.

§ 18. — M. Gay-Lussac ayant dit, dans le Mémoire que j'ai ité, que la résistance des molécules au changement d'état lans les dissolutions salines sursaturées en général, pou-


vait peut-être avoir pour cause une influence électrique, j'ai dû naturellement chercher à découvrir si l'électricité joue quelque rôle dans la production des phénomènes que j'ai décrits.

D'abord, il me semblait intéressant de voir quel effet un courant galvanique produirait sur les dissolutions de sulfate de soude modifié.



Pour cela, j'ai pris un tube de verre recourbé en U, d'environ 15 millimètres de diamètre intérieur, et dont chacune des branches avait à peu près 24 centimètres de longueur : je l'ai plongé verticalement presque entièrement dans l'eau bouillante, et, au moyen d'un petit entonnoir, j'y ai versé jusqu'en *a* et *d* dans les branches, une dissolution bouillante de 2 parties de sulfate de soude cristallisé ordinaire dans 1 partie d'eau.

Au bout de dix minutes, j'ai bouché simultanéme extrémités supérieures *i* et *k* du tube, avec de bon de liége, traversés chacun par un fil de platine *f* 1 millimètre de diamètre, mastiqués dans les bouc de la cire à cacheter, et plongeant dans la lique l'indique la figure; puis j'ai tiré le tube de l'eau h Cette dissolution, refroidie et exposée jusqu'au l à une température d'environ 15 degrés, n'a pas

J'ai alors mis les deux bouts *f* et *e* des fils de communication avec les pôles d'une pile de Bun posée de 2 éléments; il y eut bientôt un vif dégag petites bulles de gaz, tout le long de la partie de mergée dans la liqueur. J'ai laissé la décompositio s'opérer pendant environ vingt minutes, en inter rétablissant, renversant plusieurs fois le courant; l n'a pas cristallisé.

Ayant ensuite exposé le tube jusqu'au lendema température d'environ + 5 degrés, la liqueur a d certaine quantité de sel à 8 HO, formant une mass rente qui remplissait toute la courbure du tube Les fils de platine furent alors de nouveau mis nication avec la pile; il y eut, comme la veil sition de l'eau, indiquée par le dégagement des fils : la liqueur ne cristallisa pas de sel à le bas du tube, la masse de cristaux à 8 H le courant, resta limpide et transparente.

Deux jours après, j'ôtai le bouchon *k* de ches, et je touchai avec une baguette de la liqueur; elle cristallisa immédiatemen guette du sel à 10 HO en lamelles qui se p tement depuis *a* jusqu'à *b*. Alors le s bas du tube perdit sa transparence, de *b* vers *c*; puis la cristallisation en la liqueur de l'autre branche, en rem qu'à *d*.

En répétant cette expérience, j'obtins les mêmes résultats. Ainsi les dissolutions sursaturées de sulfate de soude, renfermées dans des vases bien clos, ne cristallisent pas de sel ordinaire à 10 HO, même lorsqu'un courant électrique, assez énergique pour décomposer l'eau, les traverse; le sel qu'elles tiennent en dissolution reste à l'état modifié.

§ 19. — M. Pouillet a constaté que lorsqu'une dissolution saline est soumise à l'évaporation, la vapeur d'eau qui se dégage se charge d'électricité positive, tandis que le sel prend l'électricité négative. Il se pourrait donc fort bien qu'une dissolution de sulfate de soude, chauffée jusqu'à pleine ébullition dans une fiole de verre que l'on bouche immédiatement après, contînt une certaine quantité d'électricité libre. Cette électricité libre, si elle y existe, a-t-elle quelque influence sur les phénomènes que présentent ces dissolutions refroidies dans des vases clos? contribue-t-elle à la production et au maintien de l'état anormal du sel, que j'ai appelé état modifié? Cela me paraissait peu probable, car on ne voit pas trop comment de l'électricité libre pourrait se développer dans les tubes § 1, dans lesquels j'ai mis le sel et l'eau, et que je n'ai soumis à la chaleur qu'après les avoir scellés à la lampe. Néanmoins j'ai voulu voir si ces dissolutions renfermées dans des fioles bouchées, mais mises en communication avec le réservoir commun au moyen d'un corps bon conducteur, conserveraient également l'état modifié.

J'ai mis, dans deux fioles, 4 parties de sulfate de soude cristallisé ordinaire et 1 partie d'eau.

Dans deux autres fioles, j'ai mis 2 parties du même sel et 1 partie d'eau. Les quatre fioles furent chauffées d'abord doucement, en les agitant de temps en temps, pour opérer la dissolution du sel, puis portées à l'ébullition. J'ôtai alors les fioles de dessus la lampe, et je les bouchai immédiatement avec des bouchons de liége traversés par des fils de

platine de 1 millimètre de diamètre, plongea
fond des liqueurs, qui remplissaient à peu près
cinquièmes de la capacité de chaque fiole. Dan
premières fioles, il y avait un excès de sel déshy
dissous; dans les deux dernières, le sel était com
dissous. Je recouvris les bouchons avec de la cire
afin d'intercepter tout accès de l'air dans l'int
fioles. Après leur refroidissement, les quatre fi
placées sur un sol très-humide, dans lequel j'en
extrémités des fils de platine, qui étaient recour
effet, au-dessus des bouchons. Les fioles restèrent
dant trente-six jours à des températures variant
et 21 degrés. Dans les deux premières, il s'est f
cristallisation de sel à 8 HO sur l'excès de sel non dis
les deux dernières, il ne s'est pas déposé de crista
dans les quatre dissolutions, le sel est resté à l'éta

Cette expérience prouve que, si cet état anorm
a pour cause une influence électrique, ce n'est,
les cas, pas la présence d'électricité libre dans l
des fioles; car, bien certainement, celle-ci se ser
promptement dans le sol par les fils de platine
solutions ne seraient pas restées pendant pl
sans cristalliser du sel à l'état ordinaire av
lents d'eau.

§ 20. — Lorsqu'on débouche une fiole co
solution concentrée de sulfate de soude à
celle-ci cristallise subitement du sel à 10 HC
avec une baguette de verre ou de métal,
tomber une très-petite parcelle de sulfate d
immédiatement, à l'entour de la baguet
y introduit, des lamelles qui s'étenden
rayonnant en tous sens, et qui retienn
réseau, leur eau mère. Au bout d'un
tion ne paraît former qu'une masse sa

Cette cristallisation subite se fait avec un dégagement assez considérable de calorique, comme M. Gay-Lussac l'a observé il y a déjà longtemps.

J'ai mis dans un ballon 250 grammes de sulfate de soude cristallisé et 100 grammes d'eau ; j'ai chauffé doucement en agitant de temps en temps le ballon. Lorsque tout le sel fut dissous, la dissolution ayant une température d'environ 85 à 90 degrés, j'ôtai le ballon du feu, je le bouchai, et le laissai refroidir. Le lendemain, la dissolution n'avait pas déposé de cristaux; sa température, comme celle de l'air ambiant, était à 16°,25 ; je débouchai le ballon, et y plongeai un thermomètre, dont le contact fit cristalliser immédiatement la liqueur en masse.

Le thermomètre monta en quelques instants de 16°,25 à 29°,50.

	h m		°
Au bout de...	0,10	il marquait	30,00
» de...	0,20	»	30,00
» de...	0,25	»	30,00
» de...	0,30	»	29,75
» de...	1,00	»	29,00
» de...	1,30	»	28,25
» de...	2,00	»	27,50
» de...	3,00	»	26,00
» de...	4,00	»	23,50
» de...	8,00	»	20,50

Ainsi la température a monté subitement de 16°,25 à 29°,50 ; elle s'est maintenue pendant une heure entre 30 et 29 degrés, puis elle a baissé très-lentement, au point qu'après huit heures elle était encore supérieure à celle de l'air ambiant, qui, pendant ce temps, s'était élevée de 16°,25 à 17°,25.

Quelles que soient la concentration de la dissolution et sa température au moment où cette cristallisation subite se fait, la chaleur dégagée ne va jamais au delà de 32 degrés;

car, à cette température, la cristallisat
lieu.

§ 21. — Les cristaux du sel à 8 HO
quantité notable de calorique en deven
le prouve l'expérience suivante.

J'ai préparé dans un ballon environ
saturée bouillante de sulfate de soude
dir dans le ballon bouché. Exposée pe
température de 8 à 10 degrés, il s'y est
sation de sel à 8 HO en gros prisme
ballon fut exposé à une température d
sept à huit heures, puis je le débouchai
rement chauffé le haut du col sur une
écouler l'eau mère et laissai égoutter
pendant près d'un quart d'heure. Je b
le sel avait conservé sa transparence. Je
dans un mortier de porcelaine (dont
aussi à 13 degrés), je le concassai un pe
j'y introduisis la boule d'un thermo
perdirent leur transparence et devin
opaques. Le thermomètre monta, en
à 20°,50.

	h m	
Au bout de...	0,10	il marqu
» de...	0,15	»
» de...	0,30	»
» de...	0,45	»
» de...	1,00	»
» de...	1,30	»
» de...	2,00	»
» de...	2,30	»

Pendant tout ce temps, la tempér
était restée stationnaire à 13 degrés.
ployé dans cette expérience pesait 22
Je crois devoir dire ici que j'ai r

ec un électroscope très-sensible, à lames d'or, au moye un fil de platine :

1°. Une dissolution pareille à celle du § 20 pendant qu'elle istallisait subitement en masse;

2°. Du sel à 8 HO pendant qu'il devenait opaque.

Dans l'un et dans l'autre cas, les lames d'or de l'électro-ope n'ont accusé aucun dégagement d'électricité.

En opérant dans l'obscurité, je n'ai pu remarquer, dans s deux cas, aucune production de lumière.

§ 22. — Lorsqu'on verse une dissolution saturée bouil-nte de sulfate de soude dans une capsule pour l'y laisser efroidir à l'air libre, elle se couvre bientôt, en grande artie, d'une croûte mince, translucide, de sel anhydre, ui empêche de bien voir à quelle température la cristalli-ation commence. Cependant, lorsque la température de la iqueur est descendue à environ 30 ou 29 degrés, des cris-aux de sel à 10 HO apparaissent, et la pellicule de sel anhydre disparaît peu à peu. Cette croûte saline anhydre ne se forme plus à la surface de la dissolution, si, avant de a verser dans la capsule, on la laisse refroidir dans le bal-lon où on l'a préparée, jusqu'à ce que sa température soit descendue à environ 50 degrés, ou si, en la préparant, on n'a pas porté sa température au delà de 50 degrés.

Dans ce cas, voici ce qui se passe.

Sept cent cinquante grammes de sulfate de soude cris-tallisé non effleuri, et 300 grammes d'eau furent mis dans un ballon et chauffés à une douce chaleur, en agitant de temps en temps le ballon. Lorsque tout le sel fut dissous, la dis-solution, ayant une température d'environ 50 degrés, fut versée dans une capsule de porcelaine; j'y plongeai un thermomètre, et la laissai refroidir tranquillement.

Au bout de trente minutes, le thermomètre marque 33°,50, il n'y a encore aucun indice de cristallisation.

Au bout de trente-cinq minutes, le thermomètre

marque 32 degrés, il se forme des rudir
à la surface de la liqueur.

Au bout de quarante-cinq minutes,
marque 30 degrés, de longs prismes apl
se croisent en tous sens à la surface de la liq
aussi des cristaux au fond de la capsule.

Au bout d'une heure, le thermomètre
la quantité de cristaux augmente, et le th
mence à remonter.

Au bout de cinq quarts d'heure, le therr
31°,25, où il est resté stationnaire penda
puis il redescend.

Au bout d'une heure et demie, le thern
30°,75; la liqueur est presque entièrem
cristaux, dont quelques-uns s'effleurissent
surface : il y en a aussi beaucoup jusqu
capsule.

Au bout de...	2 heures	le thermomètre n	
» de...	3 heures	»	
» de...	4 heures	»	
» de...	6 heures	»	
» de...	8 heures	»	

La température de l'air ambiant était à
mencement de l'expérience, et à 17 degr
Ainsi il commence à se former des rud
à 10 équivalents d'eau à la surface de la l
température est descendue à environ 32
jusqu'à 29°,50, la cristallisation devien
dante, et comme le sel, en changean
calorique, le thermomètre remonte a
et se maintient pendant longtemps e
puis il descend très-lentement pendan
continue à se faire en beaux gros pri
J'ai dit que dans cette dissolution

issant dans une capsule, au libre contact de l'air, le sel à 10 équivalents d'eau commence à se former dès que sa température tombe au-dessous de 32 degrés; ceci est en contradiction avec l'assertion suivante, contenue dans le tome I, page 539, du *Cours de Chimie* de M. Regnault: *Le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau ne se forme que lorsque la cristallisation a lieu à une température inférieure à* + 20 *degrés. Il est efflorescent, et ses cristaux tombent promptement en poudre. Si la cristallisation du sulfate de soude a lieu entre* 20 *et* 33 *degrés, il se forme encore un sulfate de soude hydraté; mais il renferme alors moins d'eau que le premier. Les cristaux de cet hydrate ne s'altèrent pas à l'air.*

Je pense que ce savant et habile chimiste n'a pas observé lui-même ce fait (1); mais si réellement il a été constaté, il faut qu'il se soit produit dans une circonstance particulière, dont il n'est pas fait mention. J'ai examiné avec soin les cristaux qui se sont formés entre 28 et 31 degrés, dans plusieurs expériences, dans des dissolutions concentrées, se refroidissant à l'air libre dans des capsules; tous contenaient 10 équivalents d'eau, et avaient la propriété de s'effleurir, de même que ceux formés entre 20 et 28 degrés, et à des températures inférieures.

§ 23. — Le résultat est autre, lorsque la dissolution se refroidit dans un espace limité, où l'air ne peut se renouveler que très-difficilement: par exemple, en versant la même dissolution du § 22 (formant environ un litre de liqueur) bouillante dans une capsule de porcelaine, de platine, d'argent ou de verre, posée sur un support, et plaçant immé-

---

(1) Les Traités de Chimie de MM. Thenard, Berzelius, Dumas, Pelouze et Fremy ne parlent point de ce sel moins hydraté. Ce ne peut pas être le sulfate à 8HO que j'ai appelé *sel modifié*, puisque ce dernier, vu sa grande solubilité, ne cristallise qu'à des températures inférieures à 20 degrés dans les dissolutions les plus concentrées; et il n'est d'ailleurs pas inaltérable à l'air.

diatement par-dessus le tout, une cloche de v
pacité de 6 à 8 litres. La liqueur émet des v
qui se condensent sur les parois de la cloche, et
la transparence; mais, au bout de deux à
celle-ci redevient assez transparente pour qu'o
alors que la dissolution, refroidie depuis lon
pas cristallisé, si la température est supérie
14 degrés : tandis que, si elle n'est qu'à 12 d
dessous, il y a une cristallisation de sel modif
fond de la capsule. Cette cristallisation est d
abondante que la température est plus basse,
a lieu dans les fioles bouchées.

La cloche, simplement posée sur une table,
pas totalement la communication entre l'air
celui qu'elle renferme; malgré cela, la diss
rester à l'état modifié pendant huit à quinze jo
probablement que lorsque, par suite des vari
température, et peut-être par l'effet des courant
toujours dans l'atmosphère, il s'est introduit
peu à peu une certaine quantité d'air à celu
cloche, a été chauffé et s'est refroidi en con
solution, que celle-ci se prend subitemen
tallisée en lamelles à 10 HO.

La dissolution reste à l'état modifié, mal
ou l'agitation qu'on peut y produire ou
en donnant de légères secousses à la tab
est posée; mais elle se prend en masse
stant, si l'on enlève très-doucement la
la liqueur est parfaitement tranquille.

Une même dissolution versée bouil
d'argent, de platine ou de porcelair
et qu'on recouvre immédiatement
de verre ayant une capacité double
s'y maintient de même à l'état m
plus ou moins long.

En plaçant sous une cloche pas trop spacieuse, outre la dissolution saturée versée bouillante dans une capsule, un autre vase contenant du chlorure de calcium desséché pour absorber l'humidité, la dissolution se concentre peu à peu par évaporation spontanée, et dépose, au bout de quelques jours, des cristaux à 8HO, même à une température de 20 à 24 degrés.

§ 24. — Lorsque, après avoir fait une dissolution concentrée et bouillante de sulfate de soude dans une fiole ou dans un ballon de verre n'ayant pas un trop large goulot, on l'y laisse refroidir tranquillement sans boucher le vase, presque toujours elle reprend la température ordinaire sans cristalliser; mais, peu de temps après son refroidissement complet, elle se prend subitement en masse (sel à 10HO en lamelles).

Lorsque la dissolution est bouillante, si, au lieu de la laisser refroidir dans la fiole non bouchée, on pose seulement, sur le goulot de celle-ci, une petite capsule de verre ou de porcelaine retournée comme l'indique la figure ci-contre, la dissolution se refroidit sans cristalliser, se maintient pendant longtemps à l'état modifié, et dépose des cristaux à 8HO quand la température est assez basse, comme dans les fioles bouchées. J'ai eu un grand nombre de fioles ainsi simplement coiffées de petites capsules, dans lesquelles les liqueurs sont restées à l'état modifié pendant six à huit semaines et plus, aux différentes températures, entre 0 degré et + 20 degrés. Quand j'enlevais très-doucement les capsules sans produire la moindre agitation dans les liqueurs, celles-ci se prenaient subitement en masse cristallisée en lamelles à 10HO; dans quelques fioles, déjà au bout de dix à quinze minutes, dans presque toutes en moins de deux à trois heures.

Dans ces fioles, les dissolutions ne sont en contact direct

qu'avec un petit volume d'air; cet air, apr
dissement, ne peut se renouveler que très
quoique les capsules n'interceptent pas toute c
entre l'intérieur des fioles et l'air ambiant. A
dissolutions peuvent se maintenir à l'état m
fioles, même en se refroidissant au contact
d'air beaucoup plus considérable, mais cep
Ainsi, en plaçant des fioles contenant e
200 grammes de cette dissolution saturée bo
de grandes cloches de verre, ayant une capa
8 à 10 litres, simplement posées sur une tabl
se refroidissent sans cristalliser de sel à 10
elles restent pendant longtemps à l'état modifi
alors des cristaux à 8 HO, quand la tempéra
rieure à 12 degrés.

L'état hygrométrique de l'air paraît même n
influence sur le phénomène, ainsi que le p
rience suivante.

J'ai fait à chaud (à environ 45 degrés)u
de 230 parties de sulfate de soude cristallisé da
d'eau : j'ai versé une égale quantité de cet
(160 grammes) dans trois fioles de mêmes d
cols avaient 14 millimètres de diamètre
j'ai ensuite chauffées jusqu'à ce que les di
plissant environ les trois quarts de leur
bien bouillantes, et je les ai placées im
trois cloches de verre de 10 litres cha
posées sur une table, et n'interceptant
communication avec l'air atmosphériqu
cloches, j'ai placé à côté de la fiole un
de morceaux de chaux vive pour des
seconde cloche, il y avait un pareil
pour rendre l'air très-humide; sous l
n'y avait que la fiole seule. Ces dis
depuis le 22 août jusqu'au 20 septemb

ıriant entre 24 degrés et 13°,50, sans cristalliser. e 20 septembre, à 13 degrés, la liqueur de la fiole n° 1, ›us la cloche avec chaux vive, a déposé un gros mamelon sel à 8 HO. Au commencement d'octobre, à une tempéıture d'environ 11 à 12 degrés, il s'est aussi formé de areils dépôts de sel à 8 HO, d'abord dans la liqueur de la oisième fiole, et, quelques jours après, dans celle de la euxième fiole sous la cloche avec l'eau. Le 17 octobre, près cinquante-six jours, les liqueurs étaient encore à état modifié dans les trois fioles; j'ai alors enlevé doucenent les cloches, et, en moins de vingt minutes, toutes se ont prises en masse cristallisée en lamelles à 10 HO, et les namelons de cristaux à 8 HO sont devenus blancs opaques.

Je dois ajouter que les dissolutions ne se maintiennent as toujours aussi longtemps à l'état modifié dans toutes es fioles placées sous de si grandes cloches : en général, noins les cloches sont spacieuses, mieux les dissolutions se naintiennent à l'état modifié.

§ 25. — Lorsqu'on laisse refroidir des dissolutions saturées bouillantes de sulfate de soude dans des tubes de verre de différents calibres, placés verticalement, fermés à la lampe à leur extrémité inférieure, et ouverts dans le haut, elles reprennent ordinairement la température ordinaire sans cristalliser. Dans les tubes larges, de 15 à 18 millimètres de diamètre intérieur, les liqueurs cristallisent en masse (sel à 10 HO en lamelles) peu de temps après leur refroidissement complet, presque toujours du jour au lendemain. Dans les tubes moins larges, de 12 à 15 millimètres de diamètre, cet effet n'a souvent lieu qu'après un certain nombre de jours; et dans les tubes étroits de 6 à 10 millimètres de diamètre, les liqueurs restent quelquefois pendant très-longtemps à l'état modifié. J'ai eu un grand nombre de ces tubes contenant des dissolutions dans lesquelles l'action de l'air n'a déterminé la cristallisation du sel à 10 HO qu'au bout de trois, quatre, six, huit semaines et plus. Cette

cristallisation se fait subitement; elle com
à la surface de la dissolution en contact ave
les lamelles de sel, ressemblant à des bari
se forment et s'étendent immédiatement av
rapidité, depuis le haut jusqu'au bas de la l

Ainsi, généralement, cette cristallisatic
plus promptement dans les tubes d'un gros c
les tubes étroits, où les liqueurs ne pré
très-petite surface au contact de l'air. Cepen
cette expérience avec un certain nombre c
du même calibre, contenant les mêmes disso
les uns à côté des autres dans les mêmes con
à ce qui concerne la température et le plus c
tation de l'air atmosphérique, la cristallisa
sel à 10 HO a lieu à des époques différentes
tubes; dans quelques-uns déjà au bout de c
dans les autres seulement au bout de plusi
et même, lorsque les tubes sont de diffé
souvent dans un tube étroit plus tôt que da
peu plus large.

Il n'est pas indispensable de garantir les lic
agitation, pour qu'elles se maintiennent à
On peut prendre ces tubes étroits en mai
place, même leur donner de petites se
les liqueurs, sans que la cristallisation
mais elle se fait instantanément si on l
très-petite parcelle de sulfate de soude d
ou si l'on touche simplement sa surfac
de verre ou de métal.

Si, malgré leur contact avec l'ai
dissolutions se maintiennent ainsi
l'état modifié, cela ne provient point
peut-être le penser, de ce que, dans
un effet de cette force attractive des
les phénomènes capillaires, les molé

...ient pas se mouvoir librement pour prendre les positi... ...nvenables à leur réunion et leur passage à l'état solid... ...r même, dans les tubes qui n'ont que 5 à 6 millimètr... ... diamètre, les dissolutions, dès qu'elles sont refroidie... ...mmencent à déposer des cristaux à 8 HO, lorsque l... ...mpérature de l'air ambiant n'est pas supérieure à 8 ou ... degrés.

Ces expériences étaient toujours faites par séries de douze quinze tubes, de mêmes ou de différents calibres, et aux ...verses températures entre 0 degré et + 20 degrés, selon ... saisons. Je préparais, dans un ballon, une dissolution ... 250 parties de sulfate de soude cristallisé, dans 100 parties ...'eau, à une température ne dépassant pas 50 degrés. Les ...ubes, d'environ 25 centimètres de longueur, fermés à ... bout, étaient placés dans de petits flacons à cols droits, ...our les maintenir dans une position presque verticale. J'y ...ersais, au moyen d'un petit entonnoir à tige longue et ...mince, la dissolution, jusqu'à une hauteur de 18 à 20 cen...timètres, de façon que la surface de la liqueur se trouvait à une profondeur de 5 à 7 centimètres. En retirant l'en...tonnoir, j'avais bien soin que l'extrémité de sa tige ne ...touchât pas les parois et les bords supérieurs du tube, et ...n'y déposât pas de liqueur. Je plongeais alors immédia...tement les tubes (un seul, ou bien deux ou trois ensemble, selon leur grosseur) dans un ballon d'environ $1\frac{1}{2}$ litre de capacité, rempli à moitié d'eau maintenue en ébullition. La hauteur du ballon était telle, que les tubes qui y étaient placés ne dépassaient son goulot que de 1 à 2 centimètres. Exposés ainsi à l'action de l'eau bouillante et de sa vapeur, ils prenaient bien vite la température de 100 degrés. Au bout de dix à douze minutes, je les retirais du ballon, je les essuyais extérieurement, et les replaçais dans les flacons où ils se refroidissaient promptement.

§ 26. — Si nous récapitulons maintenant les principaux faits que j'ai signalés, §§ 22, 23, 24 et 25, nous voyons :

1°. Que, lorsque ces dissolutions saturées refroidissent tranquillement dans des capsules sentent une grande surface au libre contact sphérique, elles cristallisent du sel à 10 HO cristaux, dès que la température s'abaisse 32 degrés; tandis que, si elles se refroidis mêmes capsules placées sous des cloches, en co petit volume d'air, qui ne peut se renouveler ment, cette cristallisation du sel ordinaire n'a dissolutions restent pendant plus ou moins l'état de sursaturation, que j'ai appelé *état m* posent des cristaux à 8 HO, si la températ basse. En enlevant les cloches, le contact de y détermine presque instantanément la cris sel à 10 HO en lamelles. Ici la cristallisation s tement, que les molécules salines n'ont pas l juxtaposer pour former de gros cristaux.

Comme sous les cloches, aussi bien qu'à l' dissolutions se trouvent soumises à la pressio rique, il est évident que l'action que l'air ex en y déterminant la cristallisation du sel à à fait indépendante de cette pression. Cel déjà été constaté par M. Gay-Lussac.

2°. Que, dans les fioles non bouchée lutions bouillantes reprennent presque t rature ordinaire sans cristalliser; mais dies, elles ne résistent pas longtemps à c qui y détermine la cristallisation subi tandis que, si les fioles se sont refroid au contact d'un petit volume d'air, les souvent pendant longtemps à l'état m

3°. Qu'en se refroidissant dans de verts en haut, les mêmes dissolution pérature ordinaire sans cristalliser : la cristallisation subite du sel à 10 H

suite au bout de peu de temps; tandis que, dans les tubes
oits, quoique l'accès de l'air, auprès des dissolutions, ne
t pas entravé, elles restent souvent pendant très-long-
nps à l'état modifié.

Si la sursaturation avait uniquement pour cause la faible
sistance des molécules salines au changement d'état, on
urrait supposer que, dans les capsules et les fioles placées
us des cloches, les dissolutions restent dans cet état anor-
al pendant un temps plus ou moins long, parce que les
oches les préservent de l'agitation qui pourrait leur être
ommuniquée par les courants qui existent toujours dans
air; et que, dans les tubes étroits, les parois supérieures
e ces tubes font à peu près le même office que les cloches :
nais cette explication ne serait pas admissible. Nous avons
u que, dans les vases clos, les dissolutions conservent l'état
modifié, même en les agitant très-vivement. En débou-
chant une fiole contenant une dissolution préparée, comme il
est dit § 4, on peut d'abord agiter assez fortement la liqueur
sans qu'elle cristallise, et si ensuite elle se prend spontané-
ment en masse en restant en contact avec l'atmosphère, ce
n'est certainement pas par une action purement mécanique,
et en y produisant de l'agitation, que l'air y détermine cette
cristallisation subite de sel à 10 HO. En observant attenti-
vement tous ces curieux phénomènes, je n'ai pas tardé à
reconnaître qu'il en est de même d'une baguette de verre
ou de métal, ou de tout autre corps chimiquement inerte
qu'on y plonge. En chauffant d'abord à 36 ou 40 degrés une
baguette de verre, on peut l'introduire dans la dissolution
contenue dans une de ces fioles, et même s'en servir comme
agitateur, sans que la liqueur cristallise. Le calorique peut
donc priver cette baguette de la propriété de déterminer la
cristallisation; et d'ailleurs, s'il n'en était pas ainsi, on ne
verrait pas trop pourquoi les parois des vases, ou bien les
fragments de verre, de métal, ou d'autres corps inertes
qu'on introduit dans les dissolutions pendant qu'elles sont

chaudes, n'y déterminent pas la cristallisation
se sont refroidies.

Les expériences dont je vais à présent re
démontrent que ce n'est pas par une action p
canique que l'air, et les autres corps chimique
déterminent la cristallisation subite du sel à 1
dissolutions de sulfate de soude modifié; m
cristallisation est l'effet d'une de ces actions
de contact, appelées *actions catalytiques* par
et dont la science n'a jusqu'à présent pas don
tion satisfaisante.

§ 27. — Dans ces expériences, j'ai employé
cylindriques de verre, ayant de 4 à 7 millim
mètre, et une longueur d'environ 2 décimètres
naient de ces baguettes de 1 mètre de longueur
dans le commerce, que j'ai divisées, en les brisa
d'un trait de lime; j'ai laissé leurs extrémités t
se trouvaient après la fracture, sans les arr
fusion dans la flamme d'une lampe.

J'ai aussi employé un certain nombre de
cuivre, de fer et de zinc, de 6 à 7 millimètres
et de 2 décimètres de longueur; ces baguette
décapées à la lime douce à leur surface.

Chacune de ces baguettes de verre et de r
sée dans un bouchon de liége, percé d'un tr
du diamètre de la baguette, et dans lequel je
glisser. Chacun de ces bouchons s'adaptait
capacité d'environ 1 ½ à 2 décilitres.

Après avoir ainsi préparé un certain
avec leurs bouchons traversés par des b
dissoudre dans un ballon 2 parties de sulf
tallisé dans 1 partie d'eau, à une tempéra
grés; je remplissais ensuite chaque fiole
tiers avec cette dissolution, puis je la pl
jusqu'à ce que la dissolution fût bouill

feu, et la recouvrais d'une petite capsule de verr rcelaine, comme il est dit § 24. Les baguettes, ns les bouchons, rincées et essuyées, étaient pla ir libre, chacune à côté de sa fiole sur une table. A. Le lendemain, les dissolutions ayant repris d ngtemps la température de l'air ambiant, j'enlevais ain la capsule de dessus chaque fiole, et j'y introdu immédiatement la baguette avec l'ai main, en ayant soin qu'elle ne touchât les parois intérieures du col (ordinaireme tapissées de gouttelettes d'eau provenant la vapeur qui s'y était condensée pendan le refroidissement), et que son extrémit inférieure se trouvât à environ $1\frac{1}{2}$ à 2 centimètres de la surface de la liqueur, lorsque le bouchon était enfoncé dans le goulot de la fiole, comme l'indique la figure ci-contre.

Pendant ce placement de la baguette dans la fiole, ou lus tard, il arrive quelquefois que la liqueur se prend en masse, par suite de l'introduction d'une certaine quantité 'air dans la fiole : dans ce cas, je mettais la fiole de côté pour une autre expérience.

Au bout de quelques heures, j'enfonçais les baguettes, en appuyant fortement dessus pour les faire glisser dans le bouchon; dès que leur extrémité inférieure entrait dans la liqueur, les lamelles de sel à 10 HO se formaient immédiatement tout à l'entour, et s'étendaient rapidement jusqu'aux parois de la fiole.

Après avoir placé les baguettes dans les fioles, comme je l'ai dit ci-dessus, on peut attendre huit jours, quinze jours, même un mois, avant de les enfoncer dans les liqueurs; elles déterminent encore alors immédiatement la cristallisation comme le premier jour.

J'ai fait cette expérience avec des séries de dix à douze

fioles, à toutes les températures entre zéro et + 18 degrés.

Dans les basses températures, les dissolutions déposaient des cristaux à 8HO, mais elles éprouvaient alors la même action, de la part des baguettes, qu'aux températures plus élevées où elles n'avaient pas déposé de ces cristaux.

Les baguettes, ainsi placées dans l'intérieur des fioles, y conservent, comme je viens de le dire, même pendant trois à quatre semaines, la propriété de faire cristalliser les dissolutions, si toutefois on n'expose pas les fioles à des variations brusques de température. Dans ce cas, il se condense sur les baguettes une certaine quantité de vapeur d'eau, qui peut leur faire perdre cette propriété.

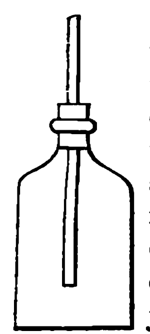
Lorsque l'expérience était terminée, je retirais les baguettes des fioles, je les rinçais bien à l'eau pure, et les essuyais avec un linge propre. Je plaçais les fioles sur des lampes, où, à une douce chaleur, la masse de sel en lamelles se liquéfiait promptement en agitant de temps en temps les fioles, et, lorsque les dissolutions étaient bouillantes, je les plaçais sur une table et les recouvrais de capsules pour servir à une nouvelle expérience.

B. Les dissolutions étant bouillantes, si, au lieu de recouvrir les fioles de capsules, après les avoir ôtées du feu, on y place immédiatement les baguettes, leur extrémité inférieure à $1\frac{1}{2}$ à 2 centimètres de la surface des liqueurs, comme il a été dit ci-dessus, il se fait, pendant le refroidissement, une condensation de vapeur d'eau sur les baguettes, elles se couvrent de gouttes; plus tard, ces gouttes d'eau s'évaporent peu à peu, et disparaissent entièrement au bout de deux à trois jours. En enfonçant ces baguettes, soit déjà le lendemain, soit seulement au bout de huit, quinze ou trente jours (et cela à toutes les températures entre zéro et 20 degrés), elles n'exercent pas d'action sur les liqueurs, elles ont perdu totalement la propriété d'y déterminer la cristallisation.

Dans ce cas, les baguettes de fer s'oxydent sensiblement

leur surface; malgré cela, elles se comportent de même que les baguettes de cuivre et de zinc, comme les baguettes de verre.

C. Les dissolutions bouillantes étant refroidies depuis la veille dans des fioles recouvertes de capsules, si l'on plonge le bout des baguettes pendant quelques instants dans l'eau bouillante, ou bien si on les chauffe à sec à environ 100 degrés, en les mettant dans un vase de verre ou de métal sur la flamme d'une lampe, et qu'on les place ensuite immédiatement, pendant qu'elles sont chaudes, dans l'intérieur des fioles, comme il a été dit; elles ont aussi, comme dans l'expérience B, perdu totalement la propriété de faire cristalliser les dissolutions, soit qu'on les y enfonce le même jour, peu après leur refroidissement, soit seulement au bout de huit, quinze ou trente jours.



D. Après avoir chauffé les baguettes à environ 150 à 200 degrés, dans un vase posé sur une lampe, si on les introduit immédiatement dans des flacons vides d'un quart de litre, ou même d'un demi-litre de capacité, auxquels s'adaptent leurs bouchons, comme l'indique la figure ci-contre; en se refroidissant, au milieu du petit volume d'air contenu dans les flacons, et même en y restant pendant dix à quinze jours, à toutes les températures entre zéro et +20 degrés, elles ne recouvrent pas la propriété de faire cristalliser les liqueurs. Si on les sort lestement de ces flacons, et si on les place immédiatement dans les fioles contenant les dissolutions refroidies depuis la veille, on peut les enfoncer, soit le même jour, soit seulement au bout d'un mois, dans les liqueurs, celles-ci ne cristallisent pas.

Mais si, après avoir sorti les baguettes des flacons où elles se sont refroidies, on les expose pendant quelque temps à l'air libre avant de les introduire dans les fioles contenant

les dissolutions, en les enfonçant alors dans les liqueurs, elles les font cristalliser immédiatement. Quelques baguettes reprennent en moins d'un quart d'heure d'exposition à l'air libre, la propriété de déterminer la cristallisation; presque toutes en moins d'une heure.

Ces expériences, que j'ai répétées souvent, aux diverses températures, entre 0 et 20 degrés, et avec un grand nombre de baguettes, prouvent d'une manière indubitable que les baguettes de verre ou de métal n'exercent pas une action purement mécanique sur les dissolutions de sulfate de soude modifié, en y déterminant la cristallisation subite du sel à 10HO. Cette action, tout à fait indépendante de leur composition chimique, de leur forme, de leurs aspérités, est l'effet d'une propriété particulière, dont le calorique peut les priver, et que le contact de l'air peut leur rendre. L'état passif dans lequel les met le calorique peut persister pendant longtemps, si elles se refroidissent au contact d'un petit volume d'air qui ne se renouvelle pas; mais, au contact de l'air libre, elles reprennent en peu de temps la propriété que la chaleur leur avait fait perdre.

E. Si, après avoir été rincées et essuyées, puis exposées à l'air libre, on plonge l'extrémité inférieure des baguettes à 4 ou 5 centimètres de profondeur dans l'eau froide, et qu'on les place ensuite immédiatement, ainsi mouillées, dans les fioles contenant les dissolutions sursaturées refroidies depuis la veille, en les enfonçant peu après dans les liqueurs, ordinairement aucune ne cristallise immédiatement, comme cela a lieu par le contact des baguettes sèches aérées (expérience A); mais la cristallisation a lieu dans quelques fioles au bout de quelques instants, dans d'autres seulement au bout d'un certain nombre de minutes; et en opérant avec douze à quinze baguettes à la fois, il y en a toujours quelques-unes, parmi celles de verre, qui ne font pas du tout cristalliser les liqueurs.

Si l'on attend quelques jours avant d'enfoncer les baguettes dans les dissolutions, l'eau qui les mouillait s'évapore totalement; en les enfonçant alors seulement, quelques-unes déterminent la cristallisation, non immédiatement, mais après un certain temps, comme lorsqu'elles sont mouillées: un assez grand nombre, surtout parmi celles de verre, ne font plus du tout cristalliser les liqueurs.

Si l'on trempe les baguettes à 4 ou 5 centimètres de profondeur dans un verre d'eau, et qu'on les y laisse séjourner du jour au lendemain, en les plaçant alors dans les fioles contenant les dissolutions, et les y enfonçant, soit immédiatement, soit seulement au bout de quelque temps, lorsqu'elles sont redevenues sèches, elles ne font plus du tout cristalliser les liqueurs.

Les baguettes trempées dans l'eau, même pendant longtemps, reprennent la propriété de faire cristalliser les dissolutions, si on les expose pendant quelques heures à l'air libre, jusqu'à ce que toute l'eau qui les mouillait soit évaporée; placées alors dans les fioles, elles font cristalliser immédiatement les liqueurs en les y enfonçant.

Ainsi, par leur seul contact avec l'eau froide, les baguettes perdent, soit en partie, soit totalement, la propriété de faire cristalliser les dissolutions; l'eau paraît exercer sur elles une action contraire à celle qu'exerce l'air atmosphérique. Cela explique pourquoi les baguettes, dans l'expérience A, peuvent perdre la faculté de faire cristalliser les liqueurs, lorsqu'on expose les fioles dans lesquelles elles sont placées à de brusques variations de température, qui occasionnent la condensation d'une certaine quantité de vapeur d'eau sur les baguettes.

§ 28. — D'après ce qui précède, il était à prévoir que l'eau ne déterminerait pas par son contact la cristallisation du sel à 10HO dans les dissolutions de sulfate de soude modifié.

Cela a été vérifié par l'expérience suivante :

chaudes, n'y déterminent pas la cristallisation après qu'elles se sont refroidies.

Les expériences dont je vais à présent rendre compte démontrent que ce n'est pas par une action purement mécanique que l'air, et les autres corps chimiquement inertes, déterminent la cristallisation subite du sel à 10 HO dans les dissolutions de sulfate de soude modifié; mais que cette cristallisation est l'effet d'une de ces actions mystérieuses de contact, appelées *actions catalytiques* par M. Berzelius, et dont la science n'a jusqu'à présent pas donné d'explication satisfaisante.

§ 27. — Dans ces expériences, j'ai employé des baguettes cylindriques de verre, ayant de 4 à 7 millimètres de diamètre, et une longueur d'environ 2 décimètres : elles provenaient de ces baguettes de 1 mètre de longueur qu'on trouve dans le commerce, que j'ai divisées, en les brisant au moyen d'un trait de lime; j'ai laissé leurs extrémités telles qu'elles se trouvaient après la fracture, sans les arrondir par la fusion dans la flamme d'une lampe.

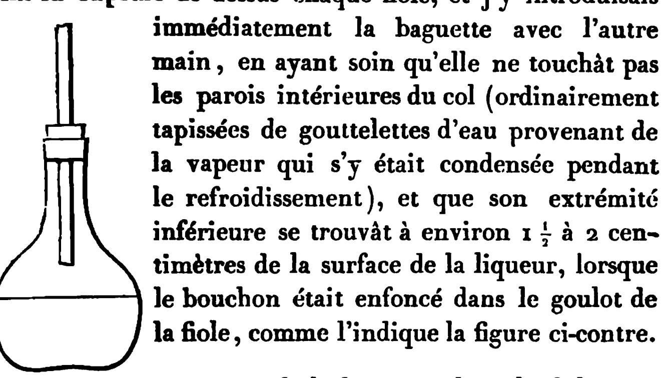
J'ai aussi employé un certain nombre de baguettes de cuivre, de fer et de zinc, de 6 à 7 millimètres de diamètre, et de 2 décimètres de longueur; ces baguettes avaient été décapées à la lime douce à leur surface.

Chacune de ces baguettes de verre et de métal était pas- sée dans un bouchon de liége, percé d'un trou cylindriq du diamètre de la baguette, et dans lequel je pouvais la fai glisser. Chacun de ces bouchons s'adaptait à une fiole de capacité d'environ 1 $\frac{1}{2}$ à 2 décilitres.

Après avoir ainsi préparé un certain nombre de fiol avec leurs bouchons traversés par des baguettes, je faisa dissoudre dans un ballon 2 parties de sulfate de soude cri tallisé dans 1 partie d'eau, à une température de 45 à 50 d grés; je remplissais ensuite chaque fiole environ aux d tiers avec cette dissolution, puis je la plaçais sur une la jusqu'à ce que la dissolution fût bouillante. Je l'ôtais

du feu, et la recouvrais d'une petite capsule de verre ou de porcelaine, comme il est dit § 24. Les baguettes, passées dans les bouchons, rincées et essuyées, étaient placées à l'air libre, chacune à côté de sa fiole sur une table.

A. Le lendemain, les dissolutions ayant repris depuis longtemps la température de l'air ambiant, j'enlevais d'une main la capsule de dessus chaque fiole, et j'y introduisais immédiatement la baguette avec l'autre main, en ayant soin qu'elle ne touchât pas les parois intérieures du col (ordinairement tapissées de gouttelettes d'eau provenant de la vapeur qui s'y était condensée pendant le refroidissement), et que son extrémité inférieure se trouvât à environ 1 $\frac{1}{2}$ à 2 centimètres de la surface de la liqueur, lorsque le bouchon était enfoncé dans le goulot de la fiole, comme l'indique la figure ci-contre.



Pendant ce placement de la baguette dans la fiole, ou plus tard, il arrive quelquefois que la liqueur se prend en masse, par suite de l'introduction d'une certaine quantité d'air dans la fiole : dans ce cas, je mettais la fiole de côté pour une autre expérience.

Au bout de quelques heures, j'enfonçais les baguettes, en appuyant fortement dessus pour les faire glisser dans le bouchon; dès que leur extrémité inférieure entrait dans la liqueur, les lamelles de sel à 10 HO se formaient immédiatement tout à l'entour, et s'étendaient rapidement jusqu'aux parois de la fiole.

Après avoir placé les baguettes dans les fioles, comme je l'ai dit ci-dessus, on peut attendre huit jours, quinze jours, même un mois, avant de les enfoncer dans les liqueurs; elles déterminent encore alors immédiatement la cristallisation comme le premier jour.

J'ai fait cette expérience avec des séries de dix à douze

2°. J'ai mis dans des tubes de verre 8 parties de sulfate de soude cristallisé, et 10 parties d'eau ; je les ai scellés à la lampe et plongés dans un bain d'eau maintenu à la température de 26 degrés. Après que tout le sel était dissous par une fréquente agitation des tubes, je les laissais encore pendant environ une heure dans le bain à 26°. En plaçant ensuite ces tubes dans un milieu dont la température n'était qu'à 6 ou 8 degrés, dans quelques-uns il se fit une cristallisation de sel à 10 HO; dans d'autres, les dissolutions ne cristallisaient pas. En exposant alors ces derniers tubes pendant un ou deux jours à zéro degré, au milieu de glace fondante, quelquefois la cristallisation du sel à 10 HO s'y faisait encore alors; mais très-souvent elle n'avait pas lieu : les liqueurs restaient à l'état modifié, et déposaient une petite quantité de cristaux à 8 HO.

3°. J'ai préparé, d'une part, une série de fioles recouvertes de petites capsules, et contenant des dissolutions sursaturées avec leurs baguettes de verre placées à l'air libre à côté de chacune, comme il est dit § 24.

D'autre part, j'ai fait une dissolution de sulfate de soude à la température ordinaire (15 à 18 degrés), en mettant de l'eau froide en contact avec un excès de cristaux à 10 HO, et agitant fréquemment jusqu'à saturation de la dissolution. Après l'avoir décantée, j'y ai ajouté un peu d'eau (le dixième de son volume au plus), afin qu'elle ne fût pas tout à fait saturée à la température où j'opérais.

Je plongeais alors l'extrémité inférieure des baguettes de verre à 2 ou 3 centimètres de profondeur dans cette dissolution, et, en les en retirant brusquement, je les plaçais immédiatement, avec la grosse goutte de dissolution qui y restait suspendue, dans les fioles à dissolutions sursaturées refroidies depuis la veille (comme il est dit § 24, expérience A). Du jour au lendemain la goutte de dissolution s'évaporait, et laissait à sa place un cristal de sulfate de soude à 10 HO. En enfonçant alors la baguette jusqu'à ce *que ce cristal* touchât la surface de la dissolution, celle-ci

cristallisait immédiatement en masse (sel en lamelles à 10 HO).

4°. La même expérience a été faite avec des baguettes de verre qui avaient été préalablement chauffées à 150 ou 200 degrés, et refroidies dans l'intérieur de petits flacons, comme il est dit § 24, expérience D. En sortant ces baguettes des flacons où elles s'étaient refroidies, je les trempais lestement dans la dissolution presque saturée, et je les plaçais immédiatement dans les fioles à dissolutions sursaturées refroidies depuis la veille, avec la grosse goutte de dissolution qui restait suspendue à l'extrémité de chacune.

Dans ce cas, voici ce qui arrivait : quelquefois la goutte de dissolution presque saturée, en s'évaporant, déposait aussi du sel à 10 HO, comme dans l'expérience ci-dessus; mais le plus souvent, et en opérant successivement avec un grand nombre de baguettes, sur environ les deux tiers de ce nombre, la goutte de dissolution se concentrait par l'évaporation spontanée, diminuait considérablement de volume, passait à l'état de sursaturation, et restait dans cet état pendant plusieurs semaines. En enfonçant la baguette jusqu'à ce que la goutte, fortement réduite, fût en contact avec la dissolution, elle s'y mêlait sans y occasionner la cristallisation, tandis que si je retirais la baguette de la fiole, la goutte réduite se prenait en masse au contact de l'air au bout de peu de temps, comme la dissolution sursaturée de la fiole.

Il résulte de ces expériences, 1° et 2°, que la goutte de dissolution presque saturée, faite à froid, en se concentrant par évaporation spontanée, et sans que sa température ait été élevée, passait à l'état de sursaturation et s'y maintenait, lorsqu'elle n'était en contact qu'avec des corps qui avaient perdu la propriété d'y déterminer la cristallisation du sel ordinaire à 10 HO (air de l'intérieur de la fiole, et baguette de verre chauffée, puis refroidie à l'abri du libre contact de l'air); tandis que la goutte de la même

dissolution ne se sursaturait pas en se concentrant, et déposait du sel à 10 HO lorsqu'elle était en contact avec un corps qui pouvait y déterminer cette cristallisation (baguette aérée).

Si, dans les expériences 1° et 2°, les dissolutions cristallisaient quelquefois du sel à 10 HO en se refroidissant, cela provenait sans doute de ce que, dans ce cas, les parois des fioles et des tubes, à la faible chaleur à laquelle elles avaient été soumises, n'avaient pas perdu totalement la propriété de faire cristalliser les liqueurs, comme elles la perdent à la chaleur de l'ébullition.

Lorsqu'on enfonce une baguette aérée (§ 24, expérience A) seulement à 1 ou 2 millimètres de profondeur dans la dissolution sursaturée, on croirait que les lamelles de sel à 10 HO jaillissent instantanément de la baguette et se propagent tout à l'entour dans la liqueur; mais, dans le fait, ce sont les molécules salines qui se précipitent sur la baguette comme si elle les attirait. La baguette agit ici de même que le ferait un cristal de sulfate de soude qu'on introduirait dans la dissolution.

Quand, au contraire, c'est une baguette des expériences B, C, D, § 24, qu'on enfonce, même à 1 ou 2 centimètres de profondeur, dans la dissolution sursaturée, elle n'y détermine nullement la cristallisation du sel à 10 HO. Si l'on expose ensuite la fiole à une température assez basse, la liqueur déposera spontanément des cristaux à 8 HO au fond de la fiole, mais jamais ces cristaux ne se déposent sur la baguette, qu'elle ait des aspérités ou non, ni sur les parois de la fiole dans la partie supérieure de la liqueur. Il semblerait que, par l'action de la chaleur, la baguette et les parois de la fiole ont non-seulement perdu la propriété d'attirer les molécules salines, mais qu'elles ont acquis une propriété opposée, dont l'effet serait de les repousser, ou au moins de les maintenir en dissolution. Cette action des parois ne serait-elle pas la véritable cause du fait que j'ai

signalé § 17, savoir : que ces dissolutions sursaturées, considérées comme dissolutions de sulfate de soude modifié, se sursaturent toujours, jusqu'à un certain point, en abaissant leur température, avant de déposer des cristaux à 8HO, lorsqu'il n'y a pas dans la liqueur un dépôt de sel déshydraté ou des cristaux à 8HO déjà formés, pour attirer les molécules salines ?

Ce qui se passe lorsque les dissolutions saturées bouillantes se refroidissent dans des tubes étroits ouverts en haut, § 25, semblerait aussi prouver que les parois ne sont pas seulement dans un état passif, mais qu'elles exercent une action qui tend à maintenir les molécules salines à l'état modifié. Dans ces tubes, les dissolutions, proportionnellement à leur volume, sont en contact avec une grande surface de parois, et présentent une petite surface à l'action de l'air. Si elles y restent souvent pendant très-longtemps sans cristalliser du sel à 10 HO, cela ne proviendrait-il point de ce que l'action des parois l'emporte sur l'action contraire que l'air exerce sur les molécules salines, tandis que, lorsque les dissolutions sont placées dans des conditions inverses, comme dans les tubes larges, les fioles, et surtout dans les capsules, l'action de l'air l'emporte bientôt sur l'action des parois, et y détermine la cristallisation du sel à 10 HO ? Cependant rien ne prouve positivement cette action des parois; mais ce qui paraît certain, c'est que, sans cette action mystérieuse que l'air et les autres corps exercent sur les dissolutions, nous ne connaîtrions le sulfate de soude qu'à l'état que j'ai appelé *modifié*, cristallisant avec 8 équivalents d'eau, et jouissant, aux températures ordinaires de l'atmosphère, d'une solubilité beaucoup plus grande que celle que possède le sel ordinaire cristallisé avec 10 équivalents d'eau.

Nous avons encore trop peu de notions précises sur la constitution des molécules des corps, sur leurs propriétés intimes, sur les forces en vertu desquelles elles réagissent les unes sur les autres, pour pouvoir expliquer d'une ma-

nière satisfaisante les phénomènes que j'ai décrits dans ce Mémoire. Je ne l'essayerai point, et me bornerai à appeler l'attention des chimistes et des physiciens sur ces curieuses actions de contact, qui ont lieu, non-seulement entre les dissolutions de sulfate de soude et l'air, le verre, les métaux, etc., mais aussi entre ces mêmes corps et les dissolutions de carbonate de soude, d'alun, etc., ainsi qu'on le verra dans la suite de ces observations sur la sursaturation des dissolutions salines.

§ 31. — Nous avons vu qu'une dissolution saturée bouillante de sulfate de soude, en se refroidissant au contact de l'air, commence, à la température d'environ 32 degrés, à déposer des cristaux contenant 10 équivalents d'eau; aussi, en mettant dans une fiole un excès de ces cristaux avec de l'eau, et ne la chauffant qu'à 32 degrés, les cristaux qui ne se dissolvent pas restent transparents, et retiennent leurs 10 équivalents d'eau au milieu de la dissolution saturée à cette température. Si la température augmente, les cristaux blanchissent, fondent peu à peu dans leur eau de cristallisation, et déposent une certaine quantité de sel déshydraté. Ce sel n'est cependant pas anhydre : d'après Brandes et Firnhaber (1) il retient des quantités d'eau d'autant plus petites, qu'il s'est déposé à une température plus élevée.

A	37°,50	il en retient	43	pour 100 de son poids.
A	50 et 62	»	35	»
A	75	»	20,7	»
A	100	»	14,5	»

J'ai voulu vérifier l'assertion de ces chimistes, et je dois dire qu'il m'a été impossible de déterminer au juste la quantité d'eau que ce sel retient aux diverses températures où il a été obtenu, parce que, en le séparant des dissolutions, dès qu'il a le contact de l'air, il s'échauffe, s'agglutine

(1) L. Gmelin, *Handbuch der Chemie*, B. 2. S. 101.

en absorbant la liqueur dont il est imbibé, et devient immédiatement tout sec.

Lorsqu'on fait fondre le sulfate de soude cristallisé dans son eau de cristallisation, en le renfermant dans un tube de verre scellé, qu'on plonge dans l'eau bouillante, comme il est dit § 1, le sel déshydraté pulvérulent qui se sépare, se rassemble au fond du tube placé dans une position verticale, se tasse pendant le refroidissement; et, lorsque la température est inférieure à 19 degrés, il se fait une cristallisation de sel à 8HO sur le dépôt. Si l'on brise le haut du tube pour faire cristalliser la liqueur en sel à 10HO, le bas du tube où se trouve le dépôt de sel déshydraté s'échauffe très-sensiblement, et alors ce sel forme un culot en masse homogène, sèche, et tellement dure, qu'il faut la briser à coups de marteau. J'ai examiné un grand nombre de ces culots de sel; ils contenaient tous des quantités variables d'eau, et le haut du culot en contient toujours plus que le bas. Je n'en donnerai qu'un seul exemple : le bas d'un de ces culots en contenait 24,9, le milieu 29,26, et le haut 36,39 pour 100 de son poids. Ici encore, comme on le voit, il est impossible de déterminer le degré d'hydratation, puisque les résultats varient selon la quantité plus ou moins grande de liqueur saturée que le sel a absorbée en s'agglutinant. Ce qui me paraît être certain, c'est que, même à 100 degrés, les cristaux ne perdent pas toute leur eau, au milieu d'une dissolution saturée chauffée à cette température.

Lorsque le sel, partiellement déshydraté à 100 degrés dans les tubes scellés, n° I et n° II, § 1, y reste très-longtemps, il tend à s'hydrater de nouveau en absorbant l'eau de la dissolution. Cela a lieu surtout si l'on place les tubes horizontalement, et si le sel est répandu dans toute leur longueur, où il ne peut se tasser. Il devient de plus en plus translucide, et finit par se transformer en cristaux à 8HO.

§ 32. — Après avoir ôté l'eau mère de dessus une masse de

sel à 8HO, si l'on brise immédiatement celle-ci pendant qu'elle est encore transparente, elle se divise avec assez de facilité, et les surfaces de clivage sont très-humides; mais, lorsque la masse de sel est devenue opaque, elle est très-dure, il faut un grand choc pour la briser, et à l'intérieur elle est alors toute sèche. En perdant sa transparence, en passant de l'état moléculaire que j'ai appelé modifié, à l'état moléculaire ordinaire, le sel absorbe l'eau mère interposée, se l'assimile; et le dégagement de calorique qui a lieu, fait que souvent il s'effleurit légèrement à sa surface. Dans les nombreuses expériences que j'ai faites pour déterminer son degré d'hydratation, presque toujours j'ai trouvé qu'il contenait entre 50 et 51 pour 100 de son poids d'eau. Cependant, quelquefois des prismes longs et minces ne perdaient que 49 à 49,5 par la chaleur, tandis que, dans les masses un peu volumineuses, la perte allait jusqu'à 51,8, et même à 52 pour 100. Comme 8 équivalents d'eau représentent une perte de 50,36 pour 100, je n'ai pas hésité à adopter ce nombre d'équivalents, pensant que, dans les cristaux où j'avais trouvé un peu moins de 50,36 pour 100 d'eau, il y avait eu perte causée par la légère efflorescence; et que, dans ceux où j'en avais trouvé plus, il y avait eu une plus grande quantité d'eau mère interposée qui avait été absorbée par le sel (1). Je n'ai, d'ailleurs, plus eu de doutes à cet égard, lorsque j'ai vu, dans le *Manuel de Chimie* de L. Gmelin, que MM. Faraday et Ziz avaient déjà signalé ce sulfate de soude, qui devient opaque au contact de l'air ou d'autres corps, et qu'ils y avaient admis 8 équivalents d'eau.

(1) On ne peut pas lui enlever l'eau mère interposée, en le pulvérisant et le pressant entre des doubles de papier joseph, comme on le fait avec d'autres sels. Pendant la pulvérisation, le changement de l'état moléculaire a lieu, et l'eau mère interposée est également absorbée par le sel.

NOTE ADDITIONNELLE.

Dans ces derniers temps, j'ai fait un expérience que je crois devoir rapporter ici, parce qu'elle me semble prouver que ce sel ne contient réellement que 7 équivalents d'eau, et que, d'ailleurs, elle fait mieux connaître ses propriétés.

J'ai fait dans une fiole une dissolution de 45 grammes de sulfate de soude cristallisé à 10 HO dans 20 grammes d'eau; je l'ai versée bouillante dans une petite capsule de verre, chauffée préalablement et placée sur un plateau uni (platine secondaire d'une machine pneumatique), à côté d'une autre capsule plus grande, remplie de morceaux de chlorure de calcium desséché, et j'ai immédiatement recouvert le tout avec une cloche de verre d'environ 2 litres de capacité, usée à l'émeri et enduite de suif à son pourtour inférieur, afin d'intercepter totalement l'accès de l'air extérieur. La dissolution s'est concentrée par évaporation spontanée, elle a déposé des cristaux qui ont augmenté peu à peu de volume; il s'est aussi fait une légère cristallisation grimpante sur les parois et les bords de la capsule. Au bout de six à sept jours, l'eau mère avait disparu totalement; alors la cristallisation grimpante a commencé à s'effleurir, ainsi que la surface de la masse de cristaux au fond de la capsule. J'ai encore laissé pendant vingt jours le tout sous la cloche, dans une chambre chauffée, à une température variant entre 15 et 22 degrés. Au bout de ce temps, la masse de sel était effleurie à 4 ou 5 millimètres d'épaisseur dans le haut. J'ai ôté la cloche, sorti le sel de la capsule, dont le fond était encore très-légèrement humide; et j'ai détaché avec un canif la partie supérieure effleurie, pulvérulente de la masse saline, qui, dans le bas, était parfaitement transparente. Placée immédiatement dans une atmosphère froide (à +5 degrés), elle ne perdit que très-lentement sa transparence : au bout de vingt-quatre heures, elle était devenue opaque et d'un blanc laiteux. En déshydrant ce sel par la chaleur, je trou-

vai, dans trois essais, qu'il perdait 47,51, 47,78, 47,82 pour 100 de son poids.

Je crus devoir répéter l'expérience. J'employai la même quantité de dissolution bouillante de sulfate de soude; mais cette fois je chauffai préalablement à environ 40 degrés, le plateau, la capsule avec chlorure de calcium, et la cloche. La cristallisation du sel au fond de la capsule, et sur les parois, eut lieu; le sel grimpant s'effleurit après que l'eau mère se fut entièrement évaporée; la masse de sel dans la capsule s'effleurit aussi, mais seulement à sa surface, et non à une certaine profondeur, comme la première fois. Je laissai le plateau pendant vingt-cinq jours dans la chambre chauffée, où la température pendant la dernière huitaine était souvent portée à 25 degrés, et même jusqu'à 28 degrés pendant plusieurs heures de la journée, puis j'ôtai la cloche. La masse de sel était fendillée, elle présentait de petites bulles ou creux dans son intérieur, mais elle était parfaitement transparente; sa surface effleurie formait une pellicule blanche, qui s'était détachée et un peu soulevée au-dessus de la masse. Celle-ci était sèche, et se clivait avec assez de facilité : j'en détachai une certaine quantité pour constater la quantité d'eau que ce sel contenait. La perte que lui fit éprouver la chaleur dans trois expériences, faites avec beaucoup de soin, était de 46,86, 47,03, 47,05 pour 100 de son poids.

Le reste du sel fut pesé et exposé immédiatement au froid (à + 4 degrés), il conserva pendant plusieurs heures sa transparence; cependant, au bout de vingt-quatre heures, il était devenu blanc de lait opaque, et avait perdu 7 millièmes de son poids. Je le mis alors sous la cloche avec chlorure de calcium, où il avait été obtenu, et, au bout de cinq jours, à une température de 15 à 24 degrés, il avait perdu toute son eau; si bien qu'une chaleur de 300 degrés ne lui fit alors plus perdre qu'environ 1 millième de son poids. Ainsi ce sel, qui, sous l'état moléculaire modifié,

avait retenu toute son eau pendant vingt-cinq jours à une température de 15 à 28 degrés, la perdit totalement en cinq jours, lorsqu'il avait passé à l'état moléculaire ordinaire, en devenant opaque. Cela prouve bien que, sous les deux états, la constitution moléculaire du sel est toute différente.

Le sulfate de soude à 7 équivalents d'eau de cristallisation serait composé comme il suit :

SO^3.......	500,00	29,86
NaO......	387,17	23,12
7 HO......	787,50	47,02
	1674,67	100,00

D'après les résultats obtenus dans l'expérience ci-dessus, je pense que les cristaux de sel à l'état modifié ne contiennent réellement que 7 équivalents d'eau, et que ce n'est qu'à la grande quantité d'eau mère, qui y reste ordinairement interposée, et qui y cristallise immédiatement au contact de l'air, qu'il faut attribuer le huitième équivalent d'eau, qu'ils semblent contenir alors.

Il eût été bon d'opérer l'évaporation de la dissolution de sulfate de soude dans le vide sec; malheureusement, il y a quelque chose de dérangé à ma machine pneumatique, ce qui m'a empêché de faire cette expérience en ce moment.

Le dégagement de calorique, qui a lieu lorsque le sel, à 8 HO, devient opaque (expérience § 21), devra être attribué surtout à la solidification de l'eau mère interposée, quoiqu'il soit possible que le sel à 7 HO en dégage aussi pendant son passage très-lent à l'état opaque; mais je n'ai pu le constater.

En attendant que cette manière de voir soit confirmée par de nouvelles expériences, j'ai cru devoir continuer à admettre 8 équivalents d'eau dans ce sel, d'autant plus que c'est indifférent quant aux faits que j'ai signalés plus haut.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — MARS 1850.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	765,80	+ 5,0		766,46	+ 6,2		767,00	+ 6,5		768,57	+ 5,8		+ 6,8	+ 4,4	Couvert...............	N. O.
2	768,87	+ 4,3		767,93	+ 5,7		766,47	+ 6,4		764,01	+ 3,5		+ 6,9	+ 4,0	Couvert...............	S. O
3	758,37	+ 6,5		755,96	+14,6		754,63	+14,5		752,31	+ 9,3		+14,6	+ 0,8	Nuageux....	S.
4	753,15	+ 7,5		753,89	+ 8,4		755,61	+ 7,6		762,75	+ 5,2		+ 8,5	+ 5,2	Couvert...............	S. O.
5	770,56	+ 3,9		771,31	+ 6,4		771,04	+ 7,6		772,47	+ 4,5		+ 7,7	+ 3,3	Quelques nuages.....	E. N. E.
6	774,07	+ 3,0		773,34	+ 8,0		772,27	+10,2		772,22	+ 6,3		+10,2	+ 0,3	Vapeurs...............	N. E.
7	771,30	+ 5,8		770,36	+11,4		769,06	+16,0		768,59	+10,8		+16,0	+ 1,7	Beau....	N. E.
8	766,98	+ 6,7		765,72	+13,8		764,17	+16,6		763,91	+10,5		+16,8	+ 4,7	Beau..................	N. N. E.
9	762,20	+ 5,4		761,13	+ 9,2		759,63	+13,9		760,48	+ 9,3		+14,6	+ 4,8	Quelques nuages......	N.
10	762,46	+ 4,3		762,48	+ 6,0		761,89	+ 8,2		763,15	+ 6,9		+ 8,8	+ 3,7	Couvert...............	N.
11	765,60	+ 5,6		766,55	+ 9,0		766,40	+ 8,1		768,61	+ 4,6		+ 9,4	+ 2,1	Nuages................	N. E.
12	769,95	+ 4,8		770,16	+ 7,4		769,75	+ 7,8		770,73	+ 4,6		+ 8,7	+ 3,1	Nuages................	N. N. E.
13	771,03	+ 5,2		770,27	+ 8,4		768,78	+ 9,8		768,80	+ 5,0		+ 9,8	+ 2,0	Beau..................	N.
14	768,30	+ 5,0		767,96	+ 7,0		766,81	+ 7,9		766,42	+ 6,2		+ 8,1	+ 2,6	Couvert...............	N. N. E.
15	766,17	+ 3,9		765,85	+ 5,0		764,74	+ 6,8		764,97	+ 2,7		+ 7,2	+ 3,6	Couvert...............	N. E.
16	763,21	+ 1,9		761,52	+ 5,0		759,49	+ 5,2		758,95	+ 2,6		+ 6,0	+ 0,8	Beau.......	O.
17	761,49	+ 2,3		761,38	+ 2,5		760,70	+ 3,0		762.08	— 1,1		+ 3,4	+ 0,9	Éclaircies............	E. N. E.
18	763,08	— 1,8		762,46	+ 1,1		761,91	+ 1,8		762,40	— 0,6		+ 2,7	— 4,0	Quelques nuages.....	E.
19	760,03	+ 1,6		759,36	+ 4,3		758,31	+ 7,5		758,24	+ 5,7		+ 7,8	— 3,3	Couvert...............	O. N. O.
20	760,67	+ 3,0		760,77	+ 5,7		760,51	+ 6,4		761,33	+ 4,8		+ 6,5	+ 1,6	Nuageux..............	N. E.
21	759,40	+ 5,4		759,49	+ 7,4		759,39	+ 6,9		760,85	+ 4,9		+ 7,8	+ 4,0	Éclaircies............	N.
22	762,70	+ 2,5		761,66	+ 6,9		759,95	+ 7,1		757,16	+ 4,1		+ 7,8	— 0,6	Très-nuageux.........	N. N. O.
23	744,71	+ 6,0		743,16	+ 2,2		744,06	+ 0,7		746.41	+ 1,1		+ 3,7	+ 0,7	Pluie..................	O. S. O.
24	745,07	+ 2,3		745,67	+ 2,5		746,30	+ 1,8		748,50	+ 1,0		+ 4,1	— 0,1	Couvert..............	O. N. O.
25	751,11	+ 0,7		751,19	+ 3,2		751,39	+ 0,2		752,59	— 1,6		+ 3,7	— 0,3	Très-nuageux.........	O. N. O.
26	753,57	+ 2,4		752,86	+ 4,7		752,26	+ 3,6		753.61	— 0,2		+ 4,6	— 3,0	Très-nuageux.........	S. O.
27	755,00	+ 3,0		754,90	+ 4,2		754,38	+ 0,8		754,15	+ 0,4		+ 4,6	— 3,5	Couvert..............	S. O.
28	758,40	+ 1,4		759,29	+ 4,3		759,59	+ 5,5		761,27	+ 2,3		+ 5,7	— 1,6	Nuageux...............	N.
29	761,78	+ 3,4		760,75	+ 6,1		759,65	+ 7,6		759 06	+ 3,3		+ 7,6	— 1,2	Beau..................	S. E. fort.
30	756,26	+ 5,2		754,67	+11,2		752,87	+14,3		751,95	+ 9,8		+13,7	+ 0,6	Beau..................	S. E.
31	753,10	+ 9,0		753,27	+13,1		753,00	+15,3		753,35	+ 9,1		+15,7	+ 3,5	Couvert...............	S.
1	765,35	+ 5,2		764,86	+ 9,0		764,18	+10,7		764,88	+ 7,2		+11,1	+ 3,3	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	764,94	+ 3,2		764,63	+ 5,5		763,74	+ 6,4		764,25	+ 3,4		+ 7,0	+ 0,8	... Moy.	[illegible]
3	754,65	+ 3,8		754,27	+ 6,0		753,89	+ 5,8		754,45	+ 3,1		+ 7,4	— 0,1	[illegible]	[illegible]

SUR LE MAGNÉTISME ET LE DIAMAGNÉTISME;

PAR M. PLÜCKER.

I. — *De la manière dont le magnétisme affecte les corps solides.*

Faraday a démontré, dans un travail bien connu, que le magnétisme agit sur tous les corps, mais de deux manières opposées, de telle sorte qu'on peut les diviser en deux classes : les corps magnétiques, qui se comportent comme le fer en présence des aimants; les corps diamagnétiques, qui, comme le bismuth, en considérant la masse entière, ne sont point attirés, mais repoussés. Suspendus entre les pôles d'un aimant, ils ne prennent point une direction axiale, mais équatoriale; c'est-à-dire que leur plus grande longueur se place perpendiculairement et non parallèlement à la ligne des pôles. J'ai répété ces expériences en employant des moyens de suspension plus délicats, comme un seul fil de cocon; et j'ai trouvé que toutes les parties des animaux et des végétaux n'étaient pas diamagnétiques, comme on le croyait. Ainsi, par exemple, je regarde comme générale cette loi, que toutes les écorces des végétaux en général se comportent magnétiquement, et toutes les parties intérieures diamagnétiquement. Les élytres des coléoptères ou du mélolonthe vulgaire sont magnétiques. Il n'y a point de différence à cet égard, comme on l'aurait présumé, entre les nerfs et les muscles de la grenouille. Mais bientôt ces recherches, bien dignes d'être poursuivies par les physiologistes, m'ont conduit à d'autres expériences.

II. — *Des corps liquides magnétiques et diamagnétiques.*

Les corps solides ne sont pas seuls magnétiques ou diamagnétiques, mais les liquides présentent aussi cette propriété. Faraday l'a démontré, en suspendant et faisant os-

ciller entre les pôles un tube de verre très-mince, rempli de différents liquides. Un autre point de vue m'a dirigé vers d'autres expériences sur le magnétisme des liquides. Puisqu'un aimant attire les plus petites particules des corps magnétiques et repousse celles des corps diamagnétiques, cette force, en agissant sur les fluides, doit troubler leur équilibre hydrostatique, et changer la forme de leur surface libre. J'ai donc placé sur les pôles d'un fort électro-aimant les grandes armatures I, *Pl. I, fig.* 3, dont les canaux étaient tournés vers la terre, et les parties courbes opposées l'une à l'autre, et je posais dessus un verre de montre dans lequel je versais le liquide soumis à l'expérience. Quelquefois je préférais employer une lamelle de mica humectée par le fluide. Si l'on emploie un liquide magnétique, surtout une solution très-concentrée de chlorure de fer, on verra un phénomène admirable, car la liqueur, ainsi que de la limaille de fer, se rassemble autour des pôles d'où émane la plus grande force, tandis qu'un liquide diamagnétique s'en écarte au contraire. Un liquide quelconque, dont on verse quelques gouttes sur le verre placé à quelques millimètres des pôles, montre à l'instant, par le changement de la forme de sa surface, s'il est magnétique ou diamagnétique; on apprécie très-bien cette forme, en y examinant l'image réfléchie d'un objet assez éloigné. Par ce procédé très-simple, on constate le diamagnétisme de l'eau, de l'alcool, et même du mercure, pourvu qu'on verse celui-ci sur un vase de métal, et primitivement amalgamé, pour qu'il puisse être mouillé. La solution de prussiate rouge de potasse est magnétique; le jaune est diamagnétique. J'ai trouvé le sang de la grenouille, du bœuf, de l'homme, diamagnétique.

J'ai employé, le premier, la balance pour mettre en évidence l'augmentation ou la diminution de poids que subissent les corps par l'attraction magnétique ou la répulsion diamagnétique. Je donnerai au § V les conséquences de ces expériences. On peut aussi se servir de cet instrument

pour déterminer l'accroissement ou l'affaiblissement du magnétisme ou du diamagnétisme d'un corps plongé dans un liquide. J'ai déduit de mes recherches, les lois suivantes qui ne sont autre chose que le principe d'Archimède étendu, et dans lequel la force du magnétisme remplace la pesanteur. « Si un aimant agit par attraction ou par répulsion sur les molécules d'un corps ou d'un fluide qui l'environne, l'effet de l'aimant sur le corps plongé est le même que sur le corps dans le vide, moins l'effet produit sur le volume de liquide dont le corps tient la place. » Il en est de même si l'on ne considère pas l'effet total qui, en général, peut être attribué à une force unique et à un couple, mais seulement celui qui est produit dans une direction déterminée : cet effet correspond alors à la projection de la force unique sur cette direction.

Ces lois expliquent clairement pourquoi un aréomètre, qui est fort peu affecté par l'aimant, s'élève dans un liquide magnétique, et descend dans un liquide diamagnétique, quand il est placé au-dessus des pôles, et présente des effets contraires quand il est placé au-dessous; pourquoi cet aréomètre, placé entre les pôles, tend vers le pôle le plus proche dans un liquide magnétique, et se place entre les deux dans un liquide diamagnétique. Elles montrent aussi pourquoi un solide magnétique, plongé dans un liquide plus magnétique que lui, se comporte diamagnétiquement, tandis qu'un corps diamagnétique se montre magnétique dans un liquide plus diamagnétique que lui.

On comprend parfaitement comment un cylindre de bismuth, et même de verre, qui est très-peu magnétique, se dirige avec tant de force dans une solution saturée de sulfate de fer, malgré la résistance que le milieu lui oppose. Je conclus enfin de tout cela, que les lois données dernièrement par M. E. Becquerel sont fausses, lois d'après lesquelles le vide aurait le pouvoir de repousser le bismuth des pôles de l'aimant.

J'ai employé aussi le microscope pour étudier l'attraction ou la répulsion des corps très-petits, en tenant compte des lois exposées plus haut. Une disposition très-commode consiste à placer sur les armatures une lamelle de mica, sur laquelle on versait le liquide à examiner. Un miroir, placé au-dessous, envoyait la lumière nécessaire. C'est par ce moyen que j'ai vu que le sang de la grenouille et le lait, à ne considérer que la masse, s'éloignent des pôles; de plus, les globules que ces deux liquides contiennent, paraissaient repoussés par un mouvement propre et tout personnel; d'où il suit que ces globules sont plus magnétiques que leurs liquides.

III. — *De l'action de l'aimant sur les gaz.*

Faraday crut d'abord que les gaz n'étaient pas soumis à l'action des aimants. Ce que j'ai rapporté dans le paragraphe précédent, montre que l'action d'un aimant sur un corps solide, plongé dans un gaz, est moins énergique que si le corps était environné d'un liquide; et cette force est si petite et si faible, que les moyens rapportés précédemment ne suffisent pas pour l'observer.

J'ai essayé de répéter les expériences imaginées par Faraday. Une mèche, enduite d'une solution ferrugineuse, donnait une flamme dans laquelle j'ai tenté de mettre le fer en évidence par le moyen de l'aimant; mais j'ai trouvé que cette flamme était plutôt repoussée qu'attirée, et je n'ai rien tiré de cette expérience, parce que je n'ai pas vu ce que j'attendais.

On en était là quand Bancalari et Zantedeschi observèrent que la flamme d'une chandelle était repoussée par les pôles d'un électro-aimant. Quoi de plus vraisemblable que d'attribuer ce phénomène à l'action de l'aimant sur le gaz de la flamme? Faraday, excité par cette nouvelle, reprit ses expériences abandonnées; moi-même, ignorant cette

circonstance, j'ai commencé des recherches, et publié ce qui va suivre dans le tome LXXIII des *Annales de Poggendorff*. J'ai montré que l'aimant repoussait les vapeurs d'iode, de chlore, de brome, d'acide nitrique, de mercure, d'eau, ainsi que l'air échauffé par un réophore. Cet air, éclairé par le soleil, projetait des ombres sur du papier. J'ai fait voir aussi la répulsion qu'éprouve la flamme de chandelles faites avec du suif, de la cire, de la stéarine; celle de l'esprit-de-vin brûlé librement ou avec une mèche, celle du soufre, du phosphore, de l'hydrogène. Je crois devoir rappeler le phénomène que présente la flamme de l'essence de térébenthine ou d'une chandelle de suif très-fuligineuse, quand on la place entre les pôles d'un électro-aimant excité par 5 ou 10 couples galvaniques. J'employais les armatures H, *fig.* 2, disposées de façon que leurs pointes, distantes de quelques millimètres, regardassent la base de la flamme.

Pour que l'air ne troublât pas la flamme, on avait placé sur la table la cage d'une balance de Coulomb, dont la partie supérieure qui porte la colonne était enlevée pour donner passage à la fumée. Cette même fumée était repoussée comme la flamme, et formait, en montant, des figures paraboliques, distinctement limitées et inclinées sur la flamme.

Voici le procédé suivi par Faraday. Pour les gaz plus légers que l'air, il les faisait monter entre les pôles, et les recueillait dans des vases placés à différents endroits au-dessus d'eux; l'analyse chimique lui montrait ensuite dans quels vases les gaz s'étaient rendus. Pour ceux qui sont plus lourds que l'air, il les versait, comme un liquide, sur les pôles, et les recueillait au-dessous. Quelque ingénieuse que soit cette manière d'agir, elle ne donne cependant rien de certain sur la nature du magnétisme des gaz, parce que ceux-ci n'étaient pas libres, mais au milieu d'une atmosphère gazeuse. Elle fait voir seulement si un gaz est plus

ou moins diamagnétique qu'un autre, ou plus ou moins magnétique, mais sans décider entre les deux. Voici le moyen que j'ai employé pour éclaircir la question. Si les plus petites particules d'un fluide aériforme sont repoussées par des forces émanant d'un certain point, il en résulte que, à cause de la grande élasticité du gaz, non-seulement son poids, mais encore sa densité sera changée autour de ce point. J'ai conclu de là qu'un thermomètre rempli d'air, et fermé par une goutte de liquide, se comporterait entre les pôles de l'électro-aimant comme si l'air était dilaté par l'action de la chaleur. L'expérience, en effet, disposée de cette manière, a réussi. J'ai placé sur les pôles les grandes armatures, les parties courbes en regard et à 5 millimètres de distance, et entre elles j'ai disposé le réservoir d'un thermomètre K, fait d'une feuille mince de laiton, et de telle sorte qu'il s'appliquait exactement contre les armatures. On a attendu quelque temps pour que la température fût stationnaire, puis on a introduit une goutte d'alcool dans la tige du thermomètre dont le diamètre intérieur avait environ 1 millimètre. Le circuit électrique, formé par 10 éléments, fut fermé (dans ce temps-là les électro-aimants ne portaient pas autant de fils de cuivre qu'aujourd'hui), et la goutte s'avança de 2 à 3 millimètres vers l'orifice du tube avec une vitesse bientôt ralentie; quand le courant fut interrompu, la goutte revint à sa position première. Le diamagnétisme de l'air était donc prouvé d'une manière évidente, et j'avais trouvé une méthode capable non-seulement de mettre en évidence la propriété magnétique ou diamagnétique des gaz, mais encore de la mesurer exactement. Il suffisait de remplir le thermomètre du gaz qu'on voulait étudier. On entrevoit ici un vaste champ d'expériences très-importantes, qui peuvent conduire à la solution de questions encore obscures.

IV. — *De l'augmentation [illegible] magnétisme et du [illegible] gnétique.*

En faisant les expériences [illegible] avec étonnement que des [illegible] d'élytre du mélolonthe, auxquels [illegible] une forme oblongue, se [illegible] tantôt diamagnétiques. Cette [illegible] tait rarement, me conduisit [illegible] nouvelle classe de phénomènes [illegible] § VIII, mais je la discuterai ici.

Je reconnus bientôt que la [illegible] gnétique ou diamagnétique que [illegible] les pôles de l'aimant, tenait à ce [illegible] la même distance de ces pôles, et [illegible] se présentait avec tous les corps qui [illegible] stances magnétiques et diamagnétiques mélangées [illegible] de telle sorte que le magnétisme des unes fût loin d'être égal au diamagnétisme des autres. C'est ce que j'ai démontré au moyen d'un cylindre composé de bismuth, métal diamagnétique, et d'étain rendu magnétique par du fer qu'il contenait. Ce cylindre s'est comporté absolument comme les substances précédentes.

Pour expliquer ces phénomènes, j'ai admis l'hypothèse que la répulsion exercée par l'aimant décroissait plus vite que l'attraction avec la distance. De petits cylindres, faits avec du charbon d'espèces différentes, prenaient, d'une façon bien évidente, une position équatoriale quand ils étaient très-près des pôles; mais si l'on éloignait ceux-ci, ou si les cylindres suspendus par le fil de cocon de la balance de Coulomb venaient à être soulevés en l'air, ils se plaçaient distinctement dans la position axiale. Bi[illegible]
après j'ai reconnu que la variation de la [illegible]
pas en réalité la vraie cause du phénom[illegible]

l'énergie de l'aimant qui dépend de l'intensité du courant. En effet, le même cylindre de charbon, à une distance constante, prenait la position axiale sous l'influence d'un courant de 1 ou 2 éléments, tandis que 3 éléments ou un plus grand nombre lui faisaient prendre la position équatoriale. J'ai déduit de là cette loi générale, savoir : que le diamagnétisme décroît plus vite que le magnétisme quand la force de l'aimant diminue, ou quand la distance des pôles augmente.

Les expériences suivantes confirment cette loi. Si l'on place dans un verre de montre une quantité de mercure telle, que le magnétisme du verre l'emporte sur le diamagnétisme du mercure, et si on le suspend au plateau d'une balance, de façon que, l'équilibre établi, le verre touche presque les armatures de l'aimant, aussitôt que le courant passera, on verra une attraction. En ajoutant peu à peu des poids dans l'autre plateau, on pourra vaincre l'attraction et arracher le verre des armatures ; mais celui-ci sera retenu à la distance de quelques millimètres, et ce n'est que quand le courant est interrompu, que l'équilibre est complétement détruit. Ce fait lève tous les doutes ; cependant on pourrait être induit en erreur par le moment de rotation de la balance qui s'ajoute à l'effet du magnétisme. J'ai répété la même expérience d'une autre manière : la balance étant disposée de façon qu'on pût l'élever, je plaçai sur le même verre du bismuth, puis j'établis l'équilibre. Alors, sous l'influence du courant, on observait des oscillations bien distinctes, jusqu'à ce que la balance fût abaissée ou élevée, ou qu'on diminuât ou augmentât le nombre des éléments. Ainsi, un corps composé de substances magnétiques et diamagnétiques présente ce phénomène très-remarquable, que, soustrait à l'action de la pesanteur, à une certaine distance des pôles d'un aimant, il reste librement suspendu dans l'air, et si on l'écarte de sa position d'équilibre, y revient par des oscillations.

Dans les expériences que je viens de rapporter, au commencement de l'action du courant, le verre et le bismuth sont d'abord attirés, puis bientôt repoussés, ce qui confirme ce fait bien connu, qu'un électro-aimant n'acquiert pas immédiatement toute l'énergie dont il est susceptible.

La loi précédente explique ainsi pourquoi un cylindre assez long, qui oscille entre les armatures suffisamment écartées, se place obliquement, tandis qu'à une distance plus grande il prend la position équatoriale, et la position axiale à une distance plus petite des pôles. Ainsi l'équilibre dans une direction oblique indique un corps composé d'éléments magnétiques et diamagnétiques; ce qui m'avait souvent embarrassé dans le courant de ces expériences.

Voici enfin une dernière preuve de cette loi. Si l'on plonge une sphère de bismuth dans une dissolution de sulfate de fer, le diamagnétisme du bismuth présentera un excès sur le magnétisme du sulfate plus grand sous l'influence de 4 éléments que sous celle de 8. Je crois qu'il faut attribuer ce fait à ce que la solution contenait de l'eau diamagnétique et du sulfate de fer magnétique, et que le magnétisme de celui-ci s'accroissait moins vite que le diamagnétisme de l'eau.

Je crois avoir présenté assez de preuves de la loi exposée plus haut, loi qui est du plus grand poids dans la doctrine du magnétisme. Car si le magnétisme et le diamagnétisme n'étaient que des fonctions de la distance, indépendantes de l'énergie de l'aimant, on ne pourrait pas les rapporter à une même force première. Mais, dans l'état actuel des choses, on peut supposer qu'ils ont la même origine, que la même loi lie le rapport de leur intensité avec la distance, et que, pour ainsi dire, la force diamagnétique rencontre une plus grande résistance, un plus grand obstacle que la force magnétique.

Cette opinion est d'autant plus vraisemblable, que
avec le même appareil qui lui a servi à mesurer

de la terre, a démontré l'existence de la polarité diamagnétique. Plus tard, Poggendorff a trouvé le même fait d'une manière plus simple, et moi-même je suis arrivé au même résultat d'une manière indirecte. J'avais placé un barreau de fer dans la position équatoriale entre des armatures recouvertes de cuivre, et j'ai trouvé que la force qui dirigeait une aiguille de bismuth oscillant au-dessus de lui, était devenue six fois plus grande.

Ainsi, de même que le pôle de l'aimant fait naître, à l'extrémité la plus rapprochée du barreau de fer, un pôle attractif, il en détermine un répulsif à l'extrémité du barreau de bismuth; ou, ce qui revient au même, les courants qu'Ampère suppose excités par l'influence de l'aimant dans le fer, y ont une direction opposée à celle qu'ils prennent dans le bismuth.

V. — *Méthode pour mesurer le magnétisme et le diamagnétisme des corps.*

Lorsqu'il fut bien reconnu que tous les corps étaient attirés ou repoussés par un aimant, je cherchai une méthode qui me permît de mesurer les forces d'attraction et de répulsion des diverses substances, et d'introduire dans la physique la notion nouvelle du magnétisme et diamagnétisme spécifique des corps, à côté des pesanteurs et chaleurs spécifiques. Les considérations théoriques suivantes, confirmées au besoin par l'expérience, m'ont conduit à la découverte de cette méthode. L'intensité de la force, en vertu de laquelle un aimant attire ou repousse une substance, également répartie dans un même volume (un verre de montre, par exemple, recouvert d'une lame de glace), et située toujours de la même manière par rapport aux pôles; cette force, dis-je, est proportionnelle à la masse et par suite au poids de cette substance. D'où il suit que le magnétisme ou le diamagnétisme des corps, pris sous le même volume, et dont on mesure les attractions ou les

répulsions par un même aimant, peut être [illegible] par des fractions qui ont pour numérateurs les intensités d'attraction ou de répulsion, et les poids de ces corps pour dénominateurs.

Si, suivant l'usage, on pose le magnétisme du fer égal à 100 000, celui de l'aimant naturel sera 40 227, celui de l'oxyde de fer, appelé *oligiste*, sera 533.

On peut aussi bien définir le magnétisme des atomes en substituant le nombre des atomes à la place des masses. En désignant toujours par 100 000 le magnétisme de l'atome de fer, l'expérience donne pour celui de l'aimant naturel le nombre 166 656, pour l'oxyde de fer [illegible]

Je vais maintenant donner tous les détails qui ont rapport à la détermination du magnétisme spécifique. J'ai mélangé une partie de limaille de fer [illegible] avec 25 parties de graisse, de manière à [illegible] la plus homogène possible, puis [illegible] de montre avec beaucoup de soin. [illegible] culer le poids du fer renfermé dans le verre [illegible] gnerai ce poids par P. Le verre ainsi [illegible] pendu au plateau de la balance, de façon [illegible] établi, il touchât par un seul point [illegible] tures circulaires. Sous l'influence [illegible] était attiré par les armatures, [illegible] plateau un léger vase, et [illegible] versait par un crible [illegible] qu'à ce que l'attraction [illegible] et de la poussière mesurait [illegible] représentait le magnétisme [illegible] fut l'intensité de l'aimant [illegible] opérations sur d'autres substances [illegible] tant que la force de l'aimant restait constante cette force par le procédé de [illegible] son *Mémoire sur la nouvelle* [illegible] *de magnétisme*. Les substa[illegible]

directement dans le verre, les solides, réduites en poudre très-fine, y étaient placées seules, si elles étaient peu magnétiques, ou mêlées avec de la graisse, si elles l'étaient trop. On obtient ainsi pour chaque substance une fraction $\frac{m}{p}$ correspondant à la première $\frac{M}{P}$, et l'on en déduit le quotient $\frac{m}{p} : \frac{M}{P}$, qui ne dépend pas de l'intensité de l'aimant. J'ai donné (*Annales de Poggendorff*, t. LXXIV, 1[er] juillet 1848) une Table du magnétisme spécifique de divers corps.

Pour déterminer le diamagnétisme des diverses substances, j'en remplissais également le verre de montre, mais j'établissais l'équilibre seulement lorsque le courant passait autour de l'électro-aimant. Après son interruption, l'action de la pesanteur s'exerçant intégralement appliquait le verre contre les pôles, et le poids qu'il fallait ajouter à l'autre bassin pour l'en détacher, mesurait la force de la répulsion diamagnétique. Dans ces expériences, il ne faut pas oublier de tenir compte de l'attraction ou de la répulsion du verre lui-même.

J'ai donné également une Table du diamagnétisme spécifique de différents corps, et je l'aurais étendue davantage si je n'avais douté de la pureté des substances.

Voici quelques exemples :

Diamagnétisme	de l'eau	100	1
»	du phosphore	100	1
»	de l'acide sulfocarbonique	102	1
»	de l'acide chlorhydrique	102	1
»	de l'éther sulfurique	127	$\frac{5}{4}$
»	de l'essence de térébenthine	123	$\frac{5}{4}$
»	de la fleur de soufre	71	$\frac{3}{4}$
»	du chlorure de sodium	79	$\frac{3}{4}$
»	de l'acide nitrique	48	$\frac{1}{2}$
»	du nitrate basique de bismuth	35	$\frac{1}{3}$
»	de l'acide sulfurique	34	$\frac{1}{3}$
»	du mercure	23	$\frac{1}{4}$

Les rapports simples inscrits dans la troisième colonne sont-ils dus au hasard ou à une cause déterminée? Je laisse la question tout entière.

Je me réserve d'examiner dans des expériences ultérieures, si le magnétisme et le diamagnétisme spécifique restent le même, quelle que soit l'intensité de l'aimant; de sorte que si deux corps purement magnétiques présentent une attraction double l'une de l'autre pour un certain courant, le rapport entre ces deux attractions ne sera pas changé, sous l'influence de courants plus faibles ou plus forts. Quoi qu'il en soit, ce que j'ai rapporté au précédent paragraphe, montre que la relation entre le diamagnétisme et le magnétisme de deux corps, le bismuth et le fer par exemple, dépend de l'intensité de l'aimant. Ces deux propriétés sont donc des fonctions l'une de l'autre, qui peuvent être représentées graphiquement, et par suite mises sous une forme mathématique.

Il faut modifier le principe sur lequel s'appuient ces considérations, pour les substances dont le magnétisme est très-fort, et si on les examine entières, c'est-à-dire ni broyées ni dissoutes. En voici un exemple : j'ai placé successivement dans le verre de montre, d'abord une masse de fer d'une forme telle, qu'elle touchait le verre par tous les points, puis de la limaille de fer, enfin, de ce mélange de poussière de fer et de graisse dont j'ai déjà parlé, et dans chaque cas, j'ai trouvé pour l'attractien de 1 gramme de fer, les nombres 27,00, 30,32, 33,28. Ainsi, l'attraction totale qui correspond au magnétisme spécifique (33,28), a été diminuée parce que le verre lui-même et le fer qu'il contenait formaient un aimant dont le pôle boréal était situé sur le pôle austral de l'électro-aimant, l'austral sur le boréal : et réciproquement l'attraction totale serait augmentée, si l'on plaçait le verre seul sur un seul pôle. On voit ici comme le magnétisme spécifique peut éclairer nos connaissances sur la constitution intérieure des aimants.

On peut employer aussi la balance pour étudier la distribution du magnétisme dans une substance liquide placée sur les pôles. Dans ce cas, on plonge dans le liquide le corps suspendu au plateau.

VI. — *Du rapport qui existe entre la chaleur et le magnétisme ou le diamagnétisme.*

On a cru jusqu'à ces derniers temps que la chaleur détruisait en entier le magnétisme; mais Faraday a prouvé que le fer, même rouge, était encore magnétique. Il a admis néanmoins que, par l'augmentation de la chaleur, le magnétisme se changeait en diamagnétisme. Tel était l'état de la question lorsque j'entrepris, non-seulement de résoudre le problème, mais encore de définir et mesurer, par les méthodes exposées plus haut, le magnétisme et le diamagnétisme des corps à diverses températures. Après quelques essais moins précis, je me suis arrêté au procédé suivant.

Je suspends sous la balance une capsule de porcelaine à la place du verre de montre; j'y place la substance à examiner, liquide ou réduite en poudre, et je plonge dans la masse le réservoir d'un thermomètre dont l'échelle va jusqu'à 350 degrés. L'équilibre établi, je chauffais la capsule autant que possible, et je faisais de fréquentes pesées pendant le refroidissement de la substance sous l'influence du courant : j'observais en même temps la température. Quant aux corps trop magnétiques, je les divisais en lamelles, portant a u milieu un trou pour loger le thermomètre, ou bien je les renfermais, réduits en poudre, entre deux lames de mica, et les plaçais au milieu du sable qui remplissait la capsule.

J'ai trouvé par ce moyen, pour le nickel, une ligne courbe qui me paraît être le type de tous les corps magnétiques. Cette courbe, dont les abscisses représentent les températures, et les ordonnées les quantités du magnétisme spécifique, se rapproche de l'axe des abscisses depuis o jus-

qu'à 300 degrés. A ce point, où l'inclinaison est la plus forte, elle présente un point d'inflexion, puis accompagne l'axe comme une asymptote sans le couper nulle part. J'ignore si le prolongement de la partie supérieure de la courbe a une asymptote, ou si elle est du genre parabolique; j'ai donné les courbes qui appartiennent au fer et à son oxyde : leur point d'inflexion paraît correspondre à des températures supérieures. Enfin j'ai trouvé aussi la courbe de l'oxyde de manganèse $MnO + Mn^2O^3$.

Quant aux corps diamagnétiques, j'ai trouvé, pour le bismuth, une courbe qui présente un point d'inflexion vers 250 degrés, température de fusion du métal, puis elle descend subitement vers l'axe des abscisses, et suit sa direction. Le bismuth, d'abord liquide, s'est solidifié pendant la pesée autour du réservoir du thermomètre : ce réservoir était protégé par une petite capsule de cuivre, dans laquelle il y avait un peu de mercure.

On pourrait croire que le diamagnétisme décroît plus rapidement quand l'état d'agrégation des particules vient à changer; cependant la répulsion diamagnétique du soufre, qui est de $0^{gr},240$, ne changeait pas de $0^{gr},005$ entre la température ordinaire et une température bien plus élevée que le point de liquéfaction de ce corps. Le mercure pur n'a présenté aucune variation entre 0 et 300 degrés. Néanmoins, à des températures très-basses ou très-hautes, les courbes de ces substances pourraient être différentes de la ligne droite.

VII. — *Relation entre le magnétisme et le diamagnétisme des corps et leur composition chimique.*

La doctrine du magnétisme spécifique, dont j'ai posé les fondements au § V, fournit une nouvelle méthode pour connaître si un corps, formé de plusieurs éléments, est un composé chimique, ou un mélange mécanique. Si ce dernier cas se présente, le magnétisme du corps est la somme

du magnétisme de tous ses éléments en particulier, somme dans laquelle le diamagnétisme entre avec le signe —. Mais il en est tout autrement avec un véritable composé chimique, et l'on ne peut conclure le magnétisme du corps de celui de chacune de ses parties.

J'ai fait plusieurs observations fort importantes qui éclairent ce sujet. J'en communiquerai quelques-unes.

Le fer, par cela même qu'il s'unit à l'oxygène pour former l'oxyde, perd son magnétisme jusqu'à la dernière particule. On ne sait rien de certain jusqu'ici du magnétisme de l'oxydule de fer. L'aimant naturel est un composé chimique d'oxyde et d'oxydule ($FeO + Fe^2O^3$), et si l'on voulait déduire le magnétisme de ce corps de celui de l'oxydule, il faudrait attribuer à celui-ci une intensité magnétique bien supérieure même à celle du fer. Tous les oxydes de fer, naturels ou artificiels, contiennent de l'oxydule, et ce ne sont, très-vraisemblablement, que des composés d'oxyde pur et d'une combinaison d'oxyde et d'oxydule. Si cette manière de voir est vraie, et rien n'empêche de la soumettre à l'expérience, une seule pesée magnétique permettra de déterminer les poids des éléments avec bien plus d'exactitude que l'analyse chimique. Si le corps renferme x parties pour 100 de fer oxydé et y de la combinaison d'oxyde et d'oxydule, on a les formules suivantes pour déterminer x et y :

$$x + y = 100,$$
$$1,34 . x + 402,27 . y = M,$$

dans lesquelles M représente le magnétisme spécifique du corps défini par la pesée. Si $y = 0$, on trouve $M = 134$, nombre qui exprime le magnétisme de l'oxyde de fer, pourvu que l'hématite, sur lequel j'ai opéré, qui, parmi tous les oxydes de fer, m'a donné le plus faible magnétisme, soit un composé bien pur. Des déterminations, faites dans des circonstances variées, m'ont donné 134 et 133,5.

Si le composé contient 1 pour 100 d'aimant naturel, ce

qui correspond à $\frac{1}{3}$ d'oxydule, les formules donnent M=535; et j'ai trouvé ce même nombre pour le magnétisme spécifique de cette espèce d'hématite que l'on nomme *fer oligiste*. L'analyse chimique décèle difficilement de si petites proportions, tandis que, par cette méthode, je puis facilement reconnaître non-seulement $\frac{1}{300}$, mais même $\frac{1}{10000}$.

Quand un acide s'unit à un oxyde pour former un sel, le magnétisme de l'oxyde n'est pas affaibli, même quand l'acide est diamagnétique. La dissolution d'un sel dans l'eau augmente son magnétisme. Le magnétisme du sulfate de fer solide est à celui du même sel dissous, comme 78 : 126. Les nitrates, sulfates et chlorures de fer, dissous, ont des magnétismes qui sont entre eux comme 287 : 332 : 516. Les diamagnétismes des acides sont comme 48 : 34 : 102. Le magnétisme du sulfate d'oxyde est à celui du sulfate d'oxydule, comme 133 : 219. Dans les sels haloïdes que j'ai examinés, le magnétisme le plus grand se rencontre chez celui dont la base est un oxyde. L'oxyde de nickel, quand il s'unit à l'eau pour former un hydrate, augmente son magnétisme de 1 à 4. J'ai prouvé ce fait remarquable de plusieurs manières.

Le sesquiferrocyanure rouge de potasse est magnétique. Le ferrocyanure jaune est diamagnétique, quoiqu'il contienne 12 pour 100 de fer. On ne doit point s'étonner alors si le sang est diamagnétique.

VIII. — *Sur une nouvelle action du magnétisme, et sur son rapport avec la lumière.*

J'arrive maintenant à une nouvelle série de phénomènes fort curieux : je les exposerai dans l'ordre où ils ont été découverts. Ce fait, assez rare, que des fragments de corps organisés se dirigent, tantôt magnétiquement, tantôt diamagnétiquement, m'avait conduit, avant que j'en eusse trouvé l'explication rapportée au § IV, à chercher si la direction des fibres de ces corps n'était pas la cause du phénomène;

puis, par analogie, je me demandai si la disposition des particules dans les cristaux, d'où dépend, comme on sait, la position de l'axe optique, n'aurait pas aussi quelque influence? Je pris d'abord une plaque de tourmaline, telle qu'on l'emploie pour polariser la lumière, et dont l'axe optique était parallèle au plus long côté, le fer contenu dans ce cristal le rendait très-magnétique; ce qu'on reconnaissait à l'attraction qu'il éprouvait de loin de la part des pôles. Je suspendis la plaque, par un fil de cocon, entre les armatures munies de pointes coniques, de trois manières différentes. D'abord le grand côté, puis le petit, étaient verticaux; enfin elle pouvait osciller horizontalement. Dans la première position, la plaque s'est dirigée comme un corps magnétique; mais dans les deux autres, à mon grand étonnement, elle a pris une position diamagnétique, de sorte que sa plus grande dimension était équatoriale. La chose se passait comme si l'axe optique avait été repoussé; ce qui ne pouvait avoir lieu dans le premier mode de suspension, parce que cet axe se confondait avec celui de rotation, et que tout était symétrique autour de lui. Et qu'on n'oublie pas que cette répulsion ne pouvait se manifester qu'en surmontant la force magnétique qui tendait à placer le cristal dans une situation opposée. J'ai substitué à la plaque de tourmaline d'autres prismes d'origines diverses, translucides ou opaques. Tous, excepté ceux qui étaient limpides et incolores, étaient magnétiques, et se dirigeaient entre les pôles, de façon que l'axe du prisme qui correspondait à la plus grande dimension coïncidât avec la ligne des pôles; mais quand on écartait les pôles l'un de l'autre, ou que l'on élevait le cristal au-dessus d'eux, celui-ci tournait subitement de 90 degrés : le magnétisme de la matière était vaincu, et l'axe optique prenait la position équatoriale. Pour les cristaux limpides, ils gardaient toujours cette position. Comme les tourmalines acquièrent, par la chaleur, la polarité électrique, on pourrait croire que celle-ci inter-

vient dans le phénomène. Pour éclaircir ce doute, j'ai fait osciller les tourmalines dans l'eau ; mais elles se sont comportées comme précédemment, de sorte que la supposition n'est pas admissible.

Excité par la nouveauté de ces phénomènes, j'ai étudié d'autres cristaux, et tout d'abord le spath calcaire, qui devait m'offrir une masse diamagnétique. Je pris une plaque perpendiculaire à l'axe, et qui, dans la lumière polarisée, montrait les anneaux si connus. L'axe de la plaque, placée près des pôles, obéissant au diamagnétisme de la masse, prenait la position axiale ; mais si l'on venait à écarter les pôles, il prenait la position équatoriale, comme si la substance était magnétique. Un rhomboèdre naturel de spath calcaire s'est toujours dirigé de telle façon, que l'axe optique, parfaitement indiqué par la forme du cristal, se plaçait dans le plan perpendiculaire à la ligne des pôles. Cependant, quand l'axe était vertical, le corps se comportait comme diamagnétique. La baryte, la dioptase, qui sont magnétiques, présentent les mêmes phénomènes. Remarquons que ces cristaux, comme la tourmaline et le spath, ont une double réfraction négative. J'ai donc pu poser cette loi :

Un cristal biréfringent, à un seul axe et négatif, se dirige, sous l'influence des pôles d'un aimant, comme si l'axe optique était repoussé par eux. La force qui produit cette répulsion décroît moins vite avec la distance que celle qui produit l'attraction ou la répulsion de la masse totale.

On pouvait prévoir que les cristaux à deux axes seraient également sensibles au magnétisme ; mais il fallait chercher si les axes eux-mêmes, ou seulement la ligne moyenne, obéiraient à cette force. Pour cela, j'ai suspendu à un fil de cocon une lame de mica dans une position telle, que la ligne moyenne coïncidât avec la direction du fil. La lame s'est dirigée de manière que le plan des axes fût équatorial, comme si les deux axes étaient repoussés ; et j'ai mis ce fait

hors de doute, en montrant le système des anneaux par la lumière polarisée. Or le mica est un cristal négatif, et comme beaucoup d'autres cristaux dont la réfraction est de même nature se comportèrent de même, j'en ai conclu que :

Les axes des cristaux à deux axes et négatifs sont repoussés par les pôles des aimants avec une égale force.

J'observai également la position que le quartz et la topaze prennent entre les pôles. Ces déterminations sont incertaines et moins nettes, à cause des substances étrangères qui adhèrent à ces cristaux. En effet, pour rendre le quartz magnétique, il suffit de le frotter avec une lime ou de le frapper avec de l'acier. J'étendis un peu légèrement ces lois à tous les cristaux positifs ou négatifs.

Les choses en étaient là, quand Faraday découvrit d'autres phénomènes analogues à ceux que je viens d'exposer, et les publia dans deux Mémoires présentés à la Société royale britannique. Ce physicien trouva que, dans beaucoup de cristaux, la ligne perpendiculaire au plan du principal clivage, loin d'être repoussée, était attirée, au contraire, et il appela cette ligne *magnécristalline*. Il observa aussi, comme moi, dans la répulsion des axes optiques, que cette attraction ne faisait que diriger le cristal sans déplacer le centre de gravité, et qu'enfin cette force directrice était nulle quand l'axe magnécristallin était vertical. Lorsque l'auteur m'eut communiqué lui-même ce résultat, la première pensée qui me vint, fut que les axes optiques de ces cristaux étaient attirés et non repoussés, opinion que je publiai tout de suite. En effet, ces phénomènes étaient semblables à ceux que j'avais observés; de plus, dans tous les cristaux à un seul axe, l'axe magnécristallin coïncide avec l'axe cristallographique. Ajoutez à cela que de tant de corps facilement clivables, appartenant au système tesséral, aucun ne montre le phénomène.

Au nombre des corps qui montrent le plus distinctement ce phénomène, Faraday cite le bismuth, l'antimoine,

l'arsenic, les sulfates de fer et de nickel. Tous ces corps appartiennent au système rhomboédrique, et n'ont qu'un seul axe par conséquent. En répétant les expériences, le bismuth et l'arsenic ont montré le fait d'une manière très-claire. Un prisme de bismuth, dont l'axe était perpendiculaire au plan de clivage, prit la position axiale malgré le diamagnétisme de la substance. L'arsenic était magnétique; une lame mince du métal, dont les surfaces étaient parallèles au plan de clivage, prenait la position équatoriale comme une substance diamagnétique. L'antimoine n'a offert un phénomène opposé à celui que rapporte Faraday. Une lame mince d'antimoine, comme celle d'arsenic, se dirigeait, quoique diamagnétique, comme une substance magnétique; le plan de clivage était axial. Pourquoi donc ne revendiquerais-je pas l'antimoine comme obéissant à la loi que j'ai établie, et ne dirais-je pas que les axes optiques du bismuth, de l'arsenic, et en général de tous les cristaux positifs, sont attirés? Le sulfate de nickel aurait pu apporter une preuve de ces assertions, mais je n'ai pu me procurer de cristal propre à ces expériences. Les résultats obtenus avec le sulfate de fer sont les seuls opposés à ma manière de voir. Mais j'abandonne un moment ces phénomènes, et j'y reviendrai en suivant l'ordre systématique.

Jusqu'à présent j'avais choisi dans les cristaux à deux axes, principalement ceux dont la forme cristalline est un prisme droit rhombe à base rhombe. Le plan qui contient les axes optiques est défini par deux des trois axes cristallographiques, qui sont l'axe du prisme et les diagonales des bases, et la ligne moyenne coïncide avec l'un ou l'autre de ceux-ci.

Un semblable cristal, suspendu de telle sorte qu'un des axes cristallographiques soit vertical, prend toujours une direction telle, que l'un des deux autres axes soit axial, et l'autre équatorial. Le prisme oblique à base rhombe, où la ligne moyenne n'est ni parallèle, ni perpendiculaire à un axe, ne se comporte pas de même. Des considérations théo-

riques m'ont fait penser que si les pôles repoussent également les deux axes de ce prisme suspendu horizontalement, la ligne moyenne se placerait toujours dans le plan équatorial. J'ai donc proposé la formule suivante :

$$\text{tang}\,\varphi = \cos\psi\,\text{tang}\,\lambda\,;$$

λ représente l'angle constant compris entre l'axe du prisme et la ligne moyenne, φ est l'angle formé par ce même axe et la ligne équatoriale horizontale, et ψ celui dont le cristal a été tourné autour de son axe. On comptera l'angle ψ à partir de la position où la ligne moyenne est horizontale jusqu'à 360 degrés. Cette formule montre que le cristal prendra une nouvelle direction chaque fois qu'on le tournera dans le même sens autour de son axe. Pour une certaine position qui correspond à $\psi = 90°$, le cristal devient équatorial ; alors, quelle qu'ait été sa position première, si on le tourne de 180 degrés, il fait avec la ligne équatoriale et des deux côtés, des angles égaux ; enfin la plus grande valeur de $\varphi = \lambda$.

J'ai d'abord expérimenté sur un cristal de cyanite, mais l'événement a trompé mon attente, et la ligne moyenne fut attirée au lieu d'être repoussée. A la vérité, la cyanite est un cristal positif. L'angite se comporte comme la cyanite ; mais le diopside, qui est négatif, et dont la forme permettait de déterminer la position des axes optiques, obéit à la loi. On ne pouvait douter, après cela, que la ligne moyenne ne fût attirée ou repoussée, selon que le cristal était positif ou négatif. Cependant il restait encore bien des contradictions à lever, celles surtout qui résultaient des expériences sur le quartz. J'ai repris ces dernières, non plus avec la plaque employée précédemment, mais avec un prisme à faces naturelles. Celui-ci prit d'abord la position équatoriale, à cause de son diamagnétisme ; mais en soulevant le fil, il se dirigea en réalité suivant la ligne des pôles. Pour que l'expérience réussisse, la longueur du prisme ne doit pas dépasser deux fois la largeur.

Parmi les autres cristaux que j'ai essayés, la scapolithe de Pargase et la troostite montrent ces phénomènes d'une manière très-marquée, mais par-dessus tous l'oxyde d'étain (zinnstein). Il faut donc, à la loi donnée plus haut, substituer celle-ci qui est plus large : l'axe optique de tout cristal à un seul axe est attiré ou repoussé par les pôles d'un aimant, suivant que le cristal est positif ou négatif.

J'ai examiné ensuite avec plus de soin des cristaux positifs à deux axes. Dans la topaze, la ligne moyenne coïncide avec l'axe du prisme ; or celui-ci, suspendu horizontalement, prenait la position axiale à une certaine distance des pôles, quoique le minéral fût diamagnétique. Une lame de gypse, de Montmartre, suspendue horizontalement, se dirigeait de telle sorte que la ligne moyenne prenait la position axiale. Ces deux exemples montrent l'attraction de la ligne moyenne. Si la lame de gypse est suspendue de manière que cette ligne moyenne soit verticale, le plan des axes optiques prend la position axiale. De même dans la topaze, quand le prisme est vertical, le plan des axes qui contient la plus petite diagonale se place dans la ligne des pôles. Le même phénomène se montre dans les autres cristaux positifs.

Mais j'arrive au sulfate de fer, que j'ai étudié avec le plus grand soin. Je pensai d'abord à chercher si les phénomènes que Faraday rapporte à la ligne perpendiculaire au plan de clivage ne pourraient pas être attribués à la ligne moyenne, qui fait avec ce plan un angle d'environ 15 degrés. Pour cela, j'ai détaché sur un beau cristal un fragment terminé par les plans de clivage. J'avais déterminé auparavant, au moyen de la lumière polarisée, le plan des axes optiques, et l'intersection entre ce plan et celui de clivage qui lui est perpendiculaire. Quand le cristal est suspendu d'une manière quelconque, à la seule condition de faire osciller les faces verticales, voici ce que l'on observe constamment. La ligne perpendiculaire aux faces du cristal prend la position axiale, lorsque l'intersection,

mentionnée plus haut, est verticale, et qu'alors la ligne moyenne peut osciller autour de l'axe vertical. Mais si cette intersection est horizontale, la normale au plan de clivage est déviée de 15 degrés environ d'un côté ou de l'autre. Tout se passe comme l'exige la formule, en donnant à λ la valeur de 15 degrés, et en comptant φ à partir de la position axiale.

Des expériences précédentes j'ai conclu cette loi générale : dans les cristaux à deux axes, la ligne moyenne est attirée ou repoussée, et cette action peut s'expliquer, dans tous les cas, en admettant qu'une force égale attire les deux axes dans les cristaux positifs, et les repousse dans les négatifs.

La discussion de cette proposition me paraît une des plus délicates de la physique, et il s'en faut de beaucoup que toutes les difficultés soient aplanies.

En effet, peut-on se représenter une force qui, émanant des pôles de l'aimant, dirige de loin un prisme de tourmaline de telle sorte que les extrémités du cristal s'éloignent des mêmes pôles qui attirent toute la masse? Ni Faraday ni moi-même n'avons pu expliquer ce paradoxe, quelques recherches que nous ayons faites.

Tout récemment j'ai taillé dans un cristal de sulfate de fer un cube de 11 millimètres de côté, dont deux faces étaient parallèles au plan de clivage, et les autres perpendiculaires. Je suspendis ce cube à la balance, et plaçai successivement toutes ses faces en regard des armatures. Je ne trouvai aucune différence dans l'attraction, qui était de $5^{gr},4$ environ.

On sait, en effet, qu'il n'y a aucune raison pour opposer ces cristaux à deux axes positifs aux négatifs. Cette distinction indique seulement, d'après les travaux si remarquables de Fresnel, que l'axe de moindre élasticité de l'éther divise en deux parties égales l'angle aigu formé par les axes optiques dans les cristaux positifs, et l'obtus dans les négatifs. Mais un cristal où les deux axes optiques sont per-

pendiculaires l'un sur l'autre, comme dans le sulfate de fer, ne peut être ni positif, ni négatif. Il est plutôt à la limite des deux espèces ; car chez lui les bissectrices des angles compris entre les axes optiques ne peuvent être distinguées géométriquement, et pourtant, l'une correspond à la plus grande, l'autre à la plus petite élasticité. Ce cas se présente si, en désignant par c, b, a, les axes de plus grande, moyenne et plus petite élasticité de l'éther, on a la relation

$$2b^2 = a^2 + c^2.$$

Un semblable cristal suspendu de façon que les axes oscillent horizontalement, n'offre que deux positions d'équilibre stable, et cependant il y en aurait quatre si on voulait les déduire des attractions ou des répulsions qu'éprouvent les axes. Le sulfate de fer est donc le seul de tous les cristaux que j'ai examinés qui n'obéit pas à la loi que j'ai formulée.

Pénétré de cette idée, que pour faire des découvertes, il ne faut pas s'attacher trop étroitement à une explication qui rend compte des faits déjà trouvés, j'abandonnai quelque temps l'hypothèse de l'action de l'aimant sur les axes optiques, et je me suis demandé si la distribution de l'éther dans les cristaux, telle que Fresnel l'a exposée, ne suffirait pas pour expliquer les phénomènes. Car cette ligne moyenne qui est attirée dans les cristaux positifs, repoussée dans les négatifs, n'est que l'axe de moindre élasticité chez les premiers, et de plus grande élasticité chez les seconds. Supposons donc un corps suspendu entre les pôles de façon que son centre de gravité puisse tourner librement, et imaginons que ce même centre soit aussi celui de cette surface ellipsoïdale, bien connue dans la théorie de la lumière, dont les rayons vecteurs sont égaux aux carrés des élasticités. Un tel corps ne prendrait-il pas la direction dans laquelle le plus petit axe de l'ellipsoïde coïnciderait avec la ligne des pôles ? et s'il ne peut tourner qu'autour de son axe vertical, les directions ou

l'élasticité est la moindre ne se rapprocheront-elles pas des pôles? S'il en était ainsi, on trouverait là l'explication de tous les phénomènes que nous ont offerts les cristaux positifs ou négatifs, quand on les suspend de manière qu'ils puissent tourner autour de la ligne normale au plan des axes optiques; le sulfate de fer lui-même n'y ferait pas exception.

On pourrait alors supposer que toutes les directions où l'élasticité est moindre sont attirées, toutes celles où elle est plus considérable sont repoussées. Cependant, j'ai suspendu souvent un cristal de sulfate de fer de façon que la ligne de moyenne, de moindre élasticité fût verticale, et je n'ai jamais observé qu'il prît une direction déterminée ; et pourtant il devrait se diriger comme la formule donnée plus haut l'exige, puisque les autres axes d'élasticité sont inégaux. Les autres cristaux se comportent d'une façon tout opposée à cette hypothèse. Il faut donc l'abandonner.

Comment donc expliquer ces phénomènes? Je ne serais pas éloigné de penser que ces courants, qu'Ampère a imaginés, se développent par induction autour des axes plus facilement et plus énergiquement que dans toute autre direction, et cela dans un sens ou dans l'autre; ou, ce qui revient au même, que le cristal, rendu magnétique par induction, acquiert des pôles sur la direction des axes optiques. Seulement, cette nouvelle manière de voir exigerait que toute la masse du cristal éprouvât des attractions ou des répulsions variables avec la position des axes; mais on n'observe rien de semblable. Je ne désespère point cependant de trouver l'explication véritable de ces phénomènes en examinant un plus grand nombre de cristaux, et surtout ceux chez lesquels cette action est la plus énergique.

Faraday, par sa belle découverte de la rotation du plan de polarisation sous l'influence d'un aimant, a ouvert la voie à de nouvelles découvertes; il a constaté par là que le magnétisme peut influencer l'éther, et il est très-remarquable que cela n'arrive que dans les corps qui ne

changent pas la nature de la lumière, et qui échappent à l'action des aimants. Cette remarque me conduit à chercher si le quartz, qui a la propriété de donner cette espèce particulière de polarisation à tout rayon qui suit son axe, n'éprouve pas de la part des aimants une influence qui lui soit propre.

IX. — *De l'application du magnétisme à la connaissance des fossiles; de leur structure cristalline et de leur nature optique.*

Tout le monde sait comment les phénomènes présentés par les fossiles dans la lumière polarisée sont liés avec leur structure, qui se manifeste ainsi quand même la forme extérieure est détruite. Le magnétisme peut nous fournir les mêmes indications, sans que les fossiles aient besoin d'être translucides; et par ce moyen on détermine très-aisément leur structure; voici donc un nouvel élément à introduire en minéralogie. L'on est ainsi conduit à examiner de nouveau tous les fossiles, surtout en ayant égard aux faits rapportés dans le paragraphe suivant; car il est absurde d'appeler magnétiques, seulement les corps qui sont attirés par les aimants.

Si un corps, suspendu entre les pôles d'une façon quelconque, ne se dirige pas comme l'exige l'action magnétique ou diamagnétique, c'est-à-dire si sa plus longue dimension ne devient pas axiale ou équatoriale, on peut en conclure sûrement que le corps n'est pas amorphe, et qu'il n'appartient pas au système tesséral. Si le corps a un axe cristallographique principal, qui est en même temps le seul axe optique, on peut déterminer cet axe par deux suspensions successives, même sur un fragment informe, et cela de la même manière qu'on détermine son centre de gravité. Si l'on marque sur un cristal négatif les deux plans équatoriaux trouvés par deux suspensions quelconques, l'intersection de ces plans est l'axe optique. Cela est très-facile à faire dans le spath calcaire et la tourr[illegible] Dans les

cristaux positifs, et je citerai pour exemple l'oxyde d'étain, il faut prendre le plan axial au lieu de l'équatorial.

Si un prisme suspendu horizontalement et tourné autour de son axe est dirigé par une force variable, ce que l'on reconnaît au nombre des oscillations qu'il exécute quand on le dérange de sa position d'équilibre (le sesquiferrocyanure de potasse), ou s'il prend une position axiale, tantôt équatoriale (staurolithe), le cristal n'appartient pas aux systèmes tétragonal ou hexagonal. Si le prisme tourné autour de son axe prend diverses situations, même obliques, il est alors ou clinorhombique ou clinorhomboïdique.

Si l'on suspend de deux manières diverses un fragment de cristal à deux axes, on appliquera à la ligne moyenne ce que je viens de dire de l'axe unique; et si l'on place cette ligne dans la verticale, on verra si le cristal est positif ou négatif, et le plan des axes sera celui qui se placera soit dans la ligne des pôles, soit perpendiculairement, et si l'on connaît de plus l'angle compris entre les axes, ceux-ci seront déterminés. Pour reconnaître si le cristal est positif ou négatif, il suffit de le suspendre d'une manière quelconque, et de le tourner autour de la ligne horizontale. Si on le tourne toujours du même côté, il est positif ou négatif, suivant que cette ligne se dirige vers la position axiale ou horizontale, et la plus grande valeur de l'angle formé par la ligne axiale ou équatoriale, et celle autour de laquelle on tourne le cristal, est l'angle compris entre cette dernière ligne et la ligne moyenne des axes.

On prévoit d'avance comment les cristaux accolés doivent se comporter, même quand ils se pénètrent. Les cristaux de diopside sont très-propres pour ces expériences; il en est de même de la staurolithe opaque et accolée.

Un petit cristal de gypse, dont j'avais chassé l'eau par la chaleur, privé ainsi de sa forme cristalline, obéit alors au diamagnétisme qui sollicitait sa masse, quand auparavant la direction des axes optiques le faisait paraître magnétique. Enfin j'ai étudié un cristal de pinite; après l'avoir taillé de

diverses manières, je ne pus parvenir à trouver les axes optiques. Je suppose, si cela ne paraît pas trop téméraire, que le cristal était détruit ; et avec d'autant plus de raison, que le mica, qui a les mêmes éléments que lui, se dirige avec une grande énergie.

L'oxyde d'étain, qui, à l'état de cristal, montre si bien le phénomène, n'en offre aucun à l'état pseudomorphe ; et il ne faut rien attendre des cristaux pseudomorphes.

Le verre trempé montre sa structure sous l'influence de l'aimant, comme je m'y étais attendu, et je ne doute pas que la transposition des axes optiques, que la chaleur détermine dans le gypse, ne se manifeste aussi par le magnétisme.

X. — *De la polarité permanente des cristaux dans des directions déterminées. Du magnétisme terrestre indiqué par les cristaux. De la réaction des cristaux sur l'aimant.*

En observant un cristal bleu de cyanite entre les pôles d'un aimant, je remarquai qu'après l'interruption du courant, il conservait la même position qu'avant, lors même que je l'éloignais des pôles ; cela me fit penser que le cristal se dirigeait sous l'influence de la terre. Mais je mis le fait hors de doute, en suspendant le même cristal par un fil de cocon ; le cristal est donc une véritable aiguille aimantée, et l'on peut lui faire indiquer le point de l'horizon que l'on veut. Il pourra, par exemple, se diriger vers le pôle géographique, comme si la déclinaison était nulle ; il suffit, pour cela, de tourner le cristal autour de son axe longitudinal d'une quantité convenable. J'ai approché du pôle boréal d'une aiguille cristalline, suspendue d'une façon quelconque, le pôle austral d'un cylindre magnétique, de 100 millimètres de long sur 9 millimètres de large, et assez fort pour vaincre le magnétisme terrestre. Le cylindre restant toujours horizontal, l'aiguille l'a suivi, et l'angle compris entre l'axe du cylindre et celui de l'aiguille était égal à celui que l'axe de l'aiguille formait avec le méridien magnétique.

Le cristal de cyanite avait encore ce point de ressemblance avec l'aiguille aimantée, qu'il montrait une polarité et n'avait qu'une seule position d'équilibre. Voici donc une nouvelle propriété, dont il faudra tenir compte dans l'explication des nouveaux phénomènes magnétiques.

Je ne pouvais pas distinguer si le cristal de cyanite possédait ces propriétés de lui-même, ou s'il les acquérait seulement par le voisinage de l'aimant. Sous l'influence de celui-ci, il montrait bien la polarité, mais elle se renversa entre les pôles de l'électro-aimant. Mais on ne peut communiquer au cristal une polarité autre que celle dont la direction coïncide avec la ligne moyenne des axes optiques. D'autres cristaux de cyanite montrèrent peu de sensibilité au magnétisme terrestre, et des pôles peu énergiques avant d'être sous l'influence de l'aimant. L'électro-aimant augmenta leur puissance. La terre leur a-t-elle donné la force magnétique dès leur origine? Leur polarité dépend-elle de la forme cristalline?

La terre a dirigé de même un cristal de cyanite suspendu verticalement.

L'angite s'est comportée comme la cyanite.

L'oxyde d'étain (Zimwaldense) s'est dirigé beaucoup plus énergiquement que les cristaux précédents. C'est un cristal positif, à un seul axe; et, en le suspendant, on peut déterminer la position de cet axe d'une manière certaine au moyen du magnétisme terrestre.

Un fragment de ce cristal avait son axe optique perpendiculaire à sa plus grande longueur, et il constituait une aiguille magnétique dont les extrémités indiquaient l'orient et l'occident, ou plutôt étaient perpendiculaires à la direction de l'aiguille aimantée ordinaire. Le cristal contenait du fer, et était magnétique. On en trouvera peut-être dont la masse ne sera pas attirée par l'aimant, et qui ne s'en dirigeront pas moins sous l'influence de la terre. La polarité de ce cristal ne se renversa pas entre les pôles, et sa force directrice ne parut pas beaucoup augmentée, quand on en

approchait l'aimant cylindrique. Un autre cristal (Schlackenwaldense), que j'ai étudié dernièrement, ne montrait pas ces phénomènes.

Lorsque je découvris que les axes étaient dirigés avec une si grande force par les aimants, je ne doutai pas un instant de l'existence de la réaction. Cependant je n'avais pu la mettre en évidence par les oscillations que je faisais exécuter à de petites aiguilles aimantées au-dessus du bismuth, du spath calcaire et de la tourmaline. On n'observait aucun changement quand on changeait la position de l'axe optique de ces cristaux; mais quand je suspendis une aiguille au-dessus du plan qui contenait l'axe optique de l'oxyde d'étain, la force directrice du cristal surpassa celle de la terre, et l'aiguille suivait l'axe de cristal.

Les phénomènes que je viens de décrire dépendent de propriétés inhérentes aux cristaux eux-mêmes; ils ne sont point le produit d'une induction passagère, et ne disparaissent pas avec elle.

XI. — *De l'action du magnétisme dans la formation des cristaux.*

Après avoir découvert le relation qui existe entre le magnétisme et la structure des corps, je passai tout de suite à l'influence que cette force pouvait exercer dans la formation des cristaux. En effet, cette action qui dirige le cristal doit solliciter les molécules pendant qu'elles s'agrégent pour le former, de telle sorte qu'elles prennent, eu égard aux pôles, la position qui conviendrait au cristal tout formé et librement suspendu. Pour confirmer cette induction, j'avais fait, il y a longtemps, cristalliser des sels dans leurs dissolutions au-dessus des pôles, mais je ne trouvai rien de remarquable. Lorsque Faraday eut montré avec quelle force le bismuth se dirigeait entre les pôles, je revins à mes anciennes idées et avec plus de succès. Le bismuth, en se refroidissant entre les pôles d'un puissant aimant, prend une structure telle, que le plan de clivage principal est per-

pendiculaire à la ligne des pôles. Je réalisai le phénomène, en creusant dans un morceau de charbon une cavité oblongue et rectangulaire, et je la plaçai entre les pôles, de façon que le plus grand côté occupât tantôt la position axiale, tantôt l'équatoriale, ou toute autre oblique bien déterminée. Je versai dans la cavité du bismuth fondu à une température supérieure à celle à laquelle il se liquéfie; il se refroidit lentement, et, quand il fut froid, je trouvai le plan de clivage dans la position indiquée plus haut. Une autre preuve, c'est que ce bismuth suspendu entre les pôles prit toujours la position qu'il avait en se solidifiant. Il y a sans doute beaucoup d'autres expériences à faire sur ce sujet.

Le magnétisme terrestre a-t-il eu quelque influence dans la formation des masses cristallines renfermées dans le sein de la terre? Car c'est là où cette force avait le moins d'intensité, que ces cristaux se sont refroidis et solidifiés le plus lentement.

Explication des fig. 1, 2, 3 (*Pl. I*).

Fig. 1.— A, table en chêne, à trois pieds, qui supporte l'électro-aimant. Épaisseur, $0^{m},10$; diamètre, $0^{m},60$. Un cylindre de fer doux y est fixé; il a la forme d'un fer à cheval, mais son arc n'est pas visible. Les extrémités des branches, qui forment les pôles de l'aimant, sont désignées par la lettre C. Ces deux branches, d'un diamètre de $0^{m},102$, s'élèvent de $0^{m},465$ au-dessus de la table; leurs axes sont écartés de $0^{m},284$. Elles sont entourées de huit couches de fil de cuivre, de $4^{mm},36$ de diamètre, formant 90 tours. (D'abord chaque branche ne portait que quatre couches de fil; et alors, chose remarquable, les armatures, placées sur les pôles, s'attiraient et se précipitaient l'une sur l'autre de beaucoup plus loin que maintenant, où l'augmentation du nombre des spires développe une plus grande force qui les fixe chacune sur son pôle.) Le même fil forme quatre couches, et les quatre extrémités des deux fils sont fixées, par des vis de pression, aux parties métalliques des colonnes D, formées alternativement de bois et de laiton. Les parties métalliques supérieures peuvent être réunies par le moyen de fils, les inférieures communiquent avec des vases remplis de mercure, dans lesquels plongent les pointes du commutateur E.

F, table destinée à supporter une balance de Coulomb G.

Fig. 2. — H, armatures munies de cônes (*a*); ces cônes peuvent être remplacés par les pièces (*b*) plus pointues ou portant un demi-cône.

Fig. 3. — I, grande armature. Elle porte un canal longitudinal (*c*) qui permet de répéter les expériences de Faraday sur la rotation du plan de polarisation. La partie semi-circulaire de cette armature peut s'appliquer exactement sur un des côtés du vase K, qui sert de thermomètre à air.

Les figures H, I et K portent des mesures en centimètres.

J'ai employé d'autres armatures dans les expériences rapportées dans ce Mémoire. Les unes avaient la forme de parallélipipèdes, dont les dimensions étaient $0^{m},189$, $0^{m},675$, $0^{m},027$. D'autres étaient des cônes, dont la base était égale à la surface des pôles, et la hauteur avait $0^{m},025$. J'ai employé aussi des cylindres de $0^{m},048$ de hauteur, et du diamètre du fer doux

de l'électro-aimant. Ces cylindres portaient, à la moitié de leur hauteur, un canal horizontal qui pouvait recevoir des cylindres plus petits, de $0^m,020$ de diamètre, longs de $0^m,130$, et aiguisés à leurs extrémités. Enfin un parallélipipède rectangle, dont la base carrée avait $0^m,0675$ de côté, et la hauteur $0^m,365$. Il était percé d'un canal longitudinal.

DE L'ACTION DU CHLORE SUR LES CHLORURES MÉTALLIQUES EN PRÉSENCE DES CHLORURES ALCALINS;

PAR MM. SOBRERO ET SELMI.

(Extrait d'un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Turin, le 20 mai 1849.)

Les chlorures métalliques sur lesquels nous avons dirigé de préférence nos recherches sont le protochlorure de manganèse MnCl et le protochlorure de plomb PbCl. Quelques autres chlorures ont été soumis à des expériences, mais les résultats que nous avons obtenus sont loin de se présenter sous un aspect bien clair; aussi nous nous réservons d'en parler dans une autre occasion.

Chlore et protochlorure de manganèse avec les chlorures alcalins.

Il est bien connu que le protochlorure de manganèse, en dissolution dans l'eau, ne s'altère point lorsqu'on le soumet à l'action du gaz chlore. Il n'en est pas ainsi toutes les fois que la dissolution de protochlorure de manganèse contient un chlorure alcalin (de potassium, sodium, calcium, etc.). Le chlore exerce, dans cette circonstance, une action très-prompte, car à peine se trouve-t-il en présence de ce sel, qu'il le décompose en y produisant un précipité de bioxyde de manganèse. On peut faire l'expérience en faisant arriver un courant de gaz chlore dans une solution de chlorure de sodium ou de potassium, très-pur, dans laquelle on a ajouté quelques gouttes de solution de protochlorure de manganèse, ou bien en ajoutant la solution de ce chlorure métallique à la solution du chlorure alcalin, préala-

très-bien, et ne s'altère pas, quoique exposé à l'action directe des rayons lumineux (il ne donne pas de précipité de bioxyde de plomb). Dans un vase ouvert, il perd de son chlore, et dépose du protochlorure de plomb. Si on le verse goutte à goutte dans beaucoup d'eau, on obtient immédiatement un précipité de bioxyde de plomb mêlé de protochlorure, en plus ou moins grande proportion, suivant la quantité d'eau qu'on a employée.

Quand on ajoute à ce liquide jaune un alcali caustique, on en précipite du bioxyde de plomb, qu'on peut avoir très-pur par des lavages à l'eau chaude. Le carbonate de chaux produit dans ce liquide jaune une vive effervescence avec précipitation immédiate de bioxyde de plomb. Le carbonate de potasse y cause un précipité brun clair, dont la formation n'est pas toujours accompagnée de dégagement d'acide carbonique : ce précipité se décompose par les lavages et l'exposition à l'air, se fonce en couleur et se convertit en bioxyde de plomb; ainsi, il paraît qu'il se forme dans cette décomposition du carbonate de bioxyde de plomb, composé très-instable, dont l'acide carbonique se dégage avec beaucoup de facilité. Le phosphate de soude y cause aussi un précipité brun clair qui probablement est du phosphate de bioxyde de plomb, et qui n'est pas plus stable que le carbonate, car les simples lavages à l'eau froide le convertissent en bioxyde de plomb.

Si au liquide jaune on ajoute un peu de protochlorure de manganèse, on obtient tout de suite un précipité de bioxyde de manganèse, comme dans les solutions de chlore mêlées de chlorures alcalins; en même temps il se dépose du protochlorure de plomb.

L'action de ce liquide jaune sur les métaux est frappante par son énergie, qu'on pourrait égaler à celle de l'eau régale. Ainsi le cuivre, le fer, le zinc, etc., sont promptement attaqués et convertis en chlorures, tandis qu'il se précipite du protochlorure de plomb. L'or en feuilles minces, le pla-

tine en poussière fine, s'y dissolvent avec la plus grande promptitude.

Les matières organiques sont profondément altérées par le contact de ce liquide; toutes en précipitent du protochlorure de plomb en donnant les produits de leur oxydation ou de leur chloruration. L'acide oxalique présente les phénomènes d'oxydation les plus énergiques. Ainsi mêle-t-on ce liquide jaune avec une solution d'acide oxalique, aussitôt le mélange présente une vive effervescence due à un dégagement très-fort d'acide carbonique.

L'urée présente des phénomènes analogues, etc., etc. Ces réactions sont toutes accompagnées de précipitation de protochlorure de plomb. Les sels de quinine et de morphine précipitent la solution jaune; le précipité est blanc-jaunâtre, les lavages à l'eau le décomposent et le convertissent en oxyde pur.

Quelle est la nature du composé chloré dont nous avons ébauché l'histoire? Les faits exposés nous conduisent à penser qu'il s'agit d'un bichlorure de plomb, qui serait par conséquent composé d'après la formule

$$PbCl^2 \text{ (en équivalents)},$$

semblable au bioxyde PbO^2. Ce bichlorure serait toutefois un composé peu stable, et ne se formerait qu'en présence des chlorures alcalins, avec lesquels il se combinerait en jouant peut-être le rôle d'acide. Ce composé, très-soluble, ne peut s'obtenir isolé ni par l'évaporation, ni par le refroidissement. Dans l'impossibilité de l'analyser dans l'état de pureté et d'isolement, nous avons déterminé, dans le liquide jaune que nous avions préparé au moyen du chlorure de sodium, les proportions relatives de plomb, de chlore et de sodium. Il est à croire que ce dernier métal n'est dans le composé qu'à l'état de chlorure NaCl; ainsi, en retranchant de la quantité totale du chlore celle qui saturait le sodium, nous avons cru pouvoir déterminer, avec une grande approximation, le rapport entre le plomb et le chlore qui

les faces, striées transversalement, possèdent un fort éclat adamantin; ces cristaux sont tantôt incolores, tantôt colorés en brun; en un mot, ils constituent de l'anatase artificielle, et jouissent de toutes les particularités propres à l'anatase naturelle.

La détermination de la composition des cubes de hauts fourneaux a présenté bien des difficultés et m'a fait faire beaucoup d'expériences infructueuses. On a cherché à les éliminer de la pâte de fer et des scories dans lesquelles ils étaient engagés, au moyen de traitements par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et par des lavages; et enfin, à l'aide de l'acide fluorhydrique concentré, on les a débarrassés du restant des matières étrangères.

Cependant, malgré tous ces traitements, les cubes retiennent, mécaniquement, des lamelles de graphite, et le produit, en apparence le plus pur, contient toujours de ces derniers; on peut les reconnaître à l'aide d'un fort grossissement, mais il est impossible de les enlever.

$1^{gr},4105$ de cubes choisis ont été brûlés dans du chlore sec, puis on les a soumis à une forte calcination jusqu'à ce qu'il ne se volatilisât plus rien. On obtint ainsi un résidu de $0^{gr},025$ ou 1,772 pour 100 d'une matière noire.

A côté de ce résidu, on recueillit du chloride de titane et un abondant sublimé de cyanochloride de titane, cristallisé.

Traité par l'eau, le résidu noir abandonna $0^{gr},012$ ou 0,85 pour 100 d'un sel déliquescent formé de chlorure de calcium et d'une trace de chlorure de potassium.

Le résidu noir insoluble pesait $0^{gr},013$ ou 0,921 p. 100 et était formé de graphite en brillantes lamelles microscopiques.

Dans le principe, j'étais disposé à attribuer à la présence constante du charbon, la formation du chloride de cyanogène et à considérer les cubes pour de l'azoture de titane. Mais je revins de cette opinion, après avoir vainement *tenté, à plusieurs* reprises, d'obtenir du chlorure de cya-

nogène en traitant par du chlore sec un mélange formé soit de graphite des hauts fourneaux, soit de charbon de sucre et de l'azoture de titane qui va être décrit plus bas; je n'obtins pas la moindre trace de chloride cyanique.

Il résultait de là que les cubes renfermaient environ 1 pour 100 de graphite à l'état de substance étrangère, et que de plus ils contenaient une certaine proportion de charbon à l'état de cyanogène.

Le titane fut dosé par trois procédés différents.

a. 1gr,6745 de cristaux cubiques, débarrassés autant que possible de leur graphite par les lavages, furent placés dans une nacelle de platine et brûlés dans un faible courant d'oxygène. La masse devint incandescente en produisant une flamme blanche. Par suite de la température qui s'est produite, l'acide titanique avait considérablement diminué de volume et s'était fritté, ce qui me fit soupçonner que la combustion n'avait pas été complète.

On le calcina donc une seconde fois dans un courant d'oxygène, et comme, par suite de cette opération, il augmenta encore de poids, on le réduisit en poudre fine et on le calcina à l'air dans un creuset de platine placé sur une lampe à alcool.

Quand son poids fut resté constant, cet acide possédait une couleur brun-cannelle; il pesait 2gr,133, ce qui correspond à 76,58 pour 100 de titane contenu dans les cubes (1).

b. 2gr,948 de cubes choisis et réduits en poudre fine, et placés sur une nacelle de platine dans un tube en porcelaine, furent calcinés dans un courant de vapeur d'eau longtemps maintenu.

L'acide titanique qui s'est formé pesait 3gr,764, c'est-à-dire 76,76 pour 100 de titane contenu dans les cristaux cubiques.

c. On projeta des cubes choisis, entiers, dans un creuset de platine contenant du sulfate acide de potasse en fu-

(1) L'équivalent du titane = 301,55.

sion. L'oxydation s'opère très-vite par ce moyen; il se sépare d'abord un peu de graphite, qui disparaît ensuite peu à peu, et il se dégage de l'acide sulfureux. Quand les cristaux cubiques furent complétement dissous, on laissa refroidir le creuset, et on obtint une masse blanche que l'on fit dissoudre dans l'eau tiède; on précipita ensuite par l'ammoniaque, et on calcina le précipité préalablement lavé et desséché.

Un gramme de substance donna ainsi 1gr,335 d'acide titanique ou 81,47 pour 100 de titane métallique.

Cet excès de titane me fit soupçonner la présence d'un peu de sulfate de potasse qui aurait échappé aux lavages. On attaqua de nouveau cet acide titanique par de l'acide sulfurique concentré, on fit dissoudre la masse dans de l'eau, on précipita de nouveau par l'ammoniaque, et on purifia par des lavages.

Après avoir été calciné, l'acide ne pesait plus que 1gr,305, ce qui fait 78,46 pour 100 de titane métallique.

La moyenne de ces trois expériences est de 77,26 p. 100 de titane.

On chercha à déterminer l'azote par le procédé de MM. Will et Varrentrapp, en calcinant avec de la chaux sodée les cristaux réduits en poudre, et en dosant l'azote à l'état de chlorure double de platine et d'ammonium; mais la décomposition ne s'opéra ainsi que d'une manière incomplète.

Je ne fus pas plus heureux en cherchant à doser l'ammoniaque qui se produit quand on traite les cubes par de la vapeur d'eau; car, dans ce cas, il y a évidemment une portion d'ammoniaque qui se décompose de nouveau sous l'influence de la haute température du tube de porcelaine.

Enfin je voulus doser l'azote à l'état d'ammoniaque en faisant fondre les cristaux avec de la potasse caustique; vaine tentative, car le vase de verre dans lequel j'opérais était rongé avant même que la substance fût complétement oxydée.

Je me proposai enfin de dégager l'azote, en faisant fondre la matière avec du sulfate acide de potasse, et de recueillir le gaz pour le doser. L'expérience fut couronnée d'un plein succès.

Je fis donc fondre des cristaux cubiques réduits en poudre fine avec du bisulfate de potasse, placé dans une petite cornue et maintenu, préalablement, en fusion. Dans le col de la cornue, on plaça de l'amiante humectée d'une lessive de potasse concentrée. Pour enlever tout l'acide carbonique et tout l'acide sulfureux, on adapta un tube contenant des morceaux de potasse; enfin, ce tube était suivi du tube ordinaire, usité dans le dosage de l'azote par la méthode des volumes, destiné à conduire le gaz dans l'éprouvette graduée.

$0^{gr},376$ de cubes donnèrent ainsi $58^{cc},5$ d'azote à 17 degrés centigrades et 753 millimètres de pression.

Ce nombre correspond à $54^{cc},57$ à 0 degré et 760 millimètres de hauteur barométrique, c'est-à-dire à $0^{gr},0688$ ou 18,30 pour 100 d'azote.

Restait à déterminer le carbone contenu dans les cristaux cubiques à l'état de cyanogène. Dans l'expérience où l'on dosa le titane par la combustion dans l'oxygène, l'acide carbonique formé fut recueilli dans un appareil à potasse.

$1^{gr},6747$ de cubes de hauts fourneaux ont donné $0^{gr},200$ de carbone ou 3,26 pour 100 de carbone.

Cependant, la combustion ne s'étant opérée qu'imparfaitement dans cette expérience, le nombre ainsi obtenu n'avait de valeur qu'en ce qu'il prouvait qu'à côté du graphite, les cristaux cubiques contenaient encore du charbon sous une autre forme.

Pour arriver à un dosage exact du carbone, je me suis servi d'une propriété curieuse, particulière à ces cristaux; réduits en poudre et chauffés avec de l'oxyde de cuivre, de plomb ou de mercure, le mélange brûle avec scintillation, et les métaux contenus dans les oxydes se réduisent. Dans cette expérience, il se dégage

chaleur tellement intense, que le cuivre lui-même devient coulant.

La combustion est tout aussi vive avec le chlorate de potasse.

C'est donc cette oxydation si facile et si complète que j'ai utilisée pour déterminer le carbone des cristaux cubiques des hauts fourneaux. Après une série de tâtonnements, je me suis assuré que l'oxyde de plomb, si fusible, se prêtait le mieux à cette expérience. On l'employa à l'état de minium légèrement calciné, à moitié décomposé et parfaitement exempt d'acide carbonique; on en prit un grand excès afin de modérer la combustion. La substance à brûler était réduite en poudre très-fine.

On procéda, en tout, comme pour une analyse organique, en se servant d'un tube à combustion ordinaire, et de deux tubes à potasse.

$0^{gr},802$ de cubes choisis ont donné 0,134 d'acide carbonique ou 4,56 pour 100 de carbone, y compris celui que les cubes contenaient à l'état de graphite.

En négligeant les petites quantités de combinaisons de potassium et de calcium contenus dans les cubes, 100 parties de ces derniers contenaient donc, d'après les analyses qui précèdent :

Titane........	77,26
Azote........	18,30
Carbone......	3,64
Graphite......	0,92
	100,12

Si l'on ne considère que les nombres fournis par le titane, on obtient pour le carbone et l'azote le nombre 22,74 qui s'accorde assez bien avec le nombre 22,86 trouvé directement.

D'un autre côté, si l'on détermine l'azote par différence, on obtient 18,18 qui se rapproche également de 18,30 obtenu directement.

Si donc on retranche le graphite qu'ils renfermaient à

l'état de substance étrangère, les cristaux cubiques peuvent, d'après les résultats analytiques qui précèdent, être représentés par la formule

$$TiC^2N + 3Ti^3N,$$

qui exige, en centièmes, les nombres ci-après :

Titane........	78,00
Azote.........	18,11
Carbone......	3,89

C'est-à-dire que 100 parties de ces cristaux sont formées de :

Cyanure de titane......	16,21
Azoture de titane.......	83,79

J'espère pouvoir préparer chacune de ces combinaisons.

On pourrait penser que ces cubes renferment le composé C^2N à l'état de paracyanogène ; mais on possède encore trop peu de données positives sur la nature de ce dernier corps pour qu'on puisse être convaincu de son existence ; il n'y a donc pas de raison pour admettre la présence du paracyanogène dans les cubes ; il y en a au contraire en faveur de la présence du cyanogène, car on a vu qu'il est possible de préparer une combinaison du cyanogène avec ces cubes.

Quant au mode de formation de ces cubes, je considère comme certain qu'elle est liée à la production du cyanure de potassium, si fréquemment observé dans les hauts fourneaux. J'ai fait, d'ailleurs, quelques expériences qui viennent complétement à l'appui de cette hypothèse.

J'ai exposé, pendant une heure, à la température de la fusion du nickel, un mélange formé de cyanoferrure de potassium sec et d'acide titanique, le tout placé dans un creuset fermé. Il se produisit une masse brune, poreuse, non fondue, qui ne céda plus que des traces de cyanure de potassium à l'eau. En examinant cette substance au microscope, on reconnut, à l'aide d'un grossissement de trois cents fois, une multitude de prismes raccourcis, brillants et doués d'une couleur de cuivre ; ces prismes étaient mêlés de fer métallique. Sans aucun doute les prismes

cuivrée qui ressemble à ces cristaux par la couleur, et qui a été obtenue, pour la première fois, par M. Henri Rose. Cependant une simple combustion aurait suffi pour signaler l'erreur. En effet, 100 parties de cette substance ne fournissent que 120 parties d'acide titanique, et non pas 166 parties, comme elles le feraient, si elles étaient formées de titane pur. Elles renferment donc environ 28 pour 100 d'une matière qui n'est pas du titane.

Cette matière est de l'azote.

En effet, le titane obtenu d'après le procédé de M. Liebig (1), en faisant chauffer le chloride de titane ammoniacal dans un courant d'ammoniaque, cette substance, dis-je, est de l'azoture de titane composé d'après la formule

$$Ti^3N^2.$$

Par sa composition, il se distingue donc de celui que renferment les cristaux cubiques.

D'ailleurs, si on les compare attentivement, on reconnaît qu'ils diffèrent considérablement par la couleur; la couleur de l'azoture de titane est plus cuivrée que celle des cubes qui, d'un autre côté, possèdent une forte teinte jaune. Cette teinte est parfois très-prononcée chez certains cubes brillants, qui peut-être se sont refroidis à l'abri du contact de l'air, et qui n'ont pu par conséquent se ternir.

Projeté dans de la potasse fondante, l'azoture de titane donne lieu à un abondant dégagement d'ammoniaque; il en est encore de même quand on le calcine dans un courant de vapeur d'eau. Chauffé dans un courant de chlore, il brûle et forme du chloride de titane; mais il ne forme pas de cristaux de cyanochloride de titane quand on le mélange intimement avec de la poudre de charbon.

Pour fixer la composition de cet azoture, il suffisait d'en déterminer le titane et de déduire l'azote par différence.

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XXI, page 159.

La combustion fut faite dans un creuset de platine placé sur la lampe à alcool. Elle exigea un peu plus d'une heure. Les lamelles bleuirent d'abord, puis elles brûlèrent lentement. A une certaine période de l'oxydation, les lamelles éclatent avec bruit; ce phénomène se manifeste quand l'oxydation étant à peu près complète, on augmente la chaleur: il rappelle le fait curieux du passage de l'une des modifications de l'acide titanique dans l'autre, fait constaté par mon illustre ami.

L'acide titanique obtenu dans cette expérience était jaune à chaud; après le refroidissement il n'était plus que jaunâtre, tandis que l'acide obtenu avec les cubes était toujours d'un brun plus ou moins foncé. Vu sous un grossissement de cinq cents fois, le premier était cristallin et transparent.

0gr,276 de lamelles, compactes et brillantes, détachées du tube dans lequel elles ont été préparées, ont donné 0,334 d'acide titanique = 72,76 pour 100 de titane.

0gr,2345 de lamelles brillantes provenant d'une autre préparation ont donné 0,2810 d'acide titanique = 72,02 pour 100 de titane.

0gr,646 d'azoture à l'état de poudre cuivrée ont produit 0,773 d'acide titanique = 71,94 pour 100 de titane.

Moyenne de ces trois nombres = 72,24 pour 100 de titane.

Par conséquent, on a pour l'azote 27,76 pour 100.

Ces nombres correspondent à la formule

$$Ti^3 N^2.$$

Le calcul exige :

Titane...	72,1
Azote.	27,9

A côté de cet azoture, il en existe encore deux qu'on peut également isoler. De même que les cubes, ces combinaisons possèdent la propriété de s'oxyder et de brûler

vivement, quand on les fait chauffer avec des oxydes métalliques facilement réductibles.

Ces azotures résistent à une température qui peut aller jusqu'à celle de la fusion du cuivre.

L'azoture de titane Ti N se forme quand on expose l'acide titanique, fortement chauffé, à un courant de gaz ammoniac bien sec; on laisse refroidir l'azoture dans le courant; il se présente alors sous la forme d'une poudre violet foncé, possédant une nuance de rouge-cuivre, analogue à de la poudre d'indigo sublimé.

Si dans cette expérience on emploie de l'acide titanique en morceaux, on obtient l'azoture à l'état de fragments, doués d'un éclat métallique et d'une couleur violette virant au rouge-cuivre. Cependant, dans ce cas, la transformation n'est que superficielle.

Traités de la même manière, des cristaux de rutile deviennent d'un rouge de cuivre foncé à la surface, et noirs à l'intérieur.

$0^{gr},549$ d'azoture calcinés à l'air ont donné 0,591 d'acide titanique.

Cela fait en centièmes :

	Trouvé.	Calculé d'après la formule Ti N.
Titane..........	64,66	63,269
Azote..........	35,34	36,731

Si les nombres fournis par l'expérience ne s'accordent pas mieux avec ceux que le calcul a donnés, c'est que cet azoture perd toujours un peu d'azote et se transforme dans la combinaison suivante, quand on le calcine pendant longtemps dans un courant d'ammoniaque ou d'hydrogène.

En effet, après avoir été calciné dans un courant d'hydrogène, cet azoture a fourni 65,95 pour 100 de titane; le produit de la calcination ayant été ensuite chauffé dans un courant d'ammoniaque, il fournit au bout de quelque temps 66,6 pour 100 de titane.

L'azoture $Ti^5 N^3$ prend naissance quand on fait chauffer vivement la combinaison $Ti^3 N^2$ dans un courant d'hydrogène sec et qu'on fait refroidir le produit dans ce gaz. Avant même que la température soit arrivée au rouge, l'azote commence déjà à se dégager à l'état d'ammoniaque.

Il y a donc là un nouveau cas de formation de l'ammoniaque.

Si l'on a employé l'azoture de titane en lamelles brillantes et colorées en rouge-cuivre, on obtient la nouvelle combinaison sous la forme de paillettes jaunes, à éclat métallique.

Réduit en poudre, cet azoture est bronzé et possède un reflet métallique.

I. $0^{gr},3665$ ont donné 0,452 d'acide titanique.

II. $0^{gr},213$ d'azoture provenant d'une autre préparation ont donné 0,262 d'acide titanique.

Ou en centièmes :

	I.	II.	Calculé d'après $Ti^5 N^3$.
Titane......	74,13	73,94	74,16
Azote.......	25,87	26,06	25,84

A en juger par la couleur, cette combinaison paraît encore se former quand on calcine l'acide titanique dans un courant de cyanogène ou d'acide cyanhydrique. Dans l'un et l'autre cas, on obtient une matière à éclat métallique, dont la couleur est celle du métal des cloches; cette matière est intimement mélangée avec du charbon, qui influe nécessairement sur sa couleur.

Dans l'expérience où l'on a employé de l'acide cyanhydrique, il se forme du cyanure d'ammonium, et les lamelles produites étaient recouvertes d'une espèce de suie, qu'on ne remarquait pas sur l'azoture préparé au moyen du cyanogène. Cependant il y en avait; sa présence fut dévoilée par la combustion de l'azoture dans le chlore. Dans

cette expérience, il ne se forma que du chloride de titane et pas de cyanochloride, ce qui prouve que cet azoture ne contenait pas de cyanure de titane. Toutefois, il est remarquable que ce cyanure ne se produit pas dans cette circonstance.

Il est à croire que l'azoture $Ti^5 N^3$ se forme aussi, quand on expose pendant une heure, à la température de la fusion du nickel, l'azoture violet placé dans un creuset de porcelaine enterré dans de la poudre de charbon. Néanmoins, la transformation n'est qu'incomplète, car dans une expérience la perte de poids n'a été que de 3,6 p. 100, et le produit, vu au microscope, offrait tous les caractères d'un mélange.

De tout ce qui précède, il résulte que l'azote forme avec le titane quatre combinaisons différentes. Je pense qu'il y a entre ces azotures le même rapport qui existe entre les degrés d'oxydation de certains métaux; c'est-à-dire qu'il n'y a que deux combinaisons primitives, et que les autres résultent de l'union de celles-ci.

Comme composé primitif formé de titane et d'azote, on pourrait considérer :

1°. L'azoture $Ti^3 N$ contenu dans les cubes et qui n'a pas encore été isolé ;

2°. L'azoture violet cuivré $Ti N$ obtenu par la calcination de l'acide titanique dans l'ammoniaque.

Les deux autres peuvent être considérés pour des combinaisons de ces azotures; voici comment on pourrait se figurer ces groupements :

Les cubes............	$Ti\,Cy + 3\,Ti^3 N$,
L'azoture violet.......	$Ti N$,
L'azoture jaune d'or...	$Ti^5 N^3 = 2\,Ti N + Ti^3 N$,
L'azoture cuivré......	$Ti^3 N^2 = 3\,Ti N + Ti^3 N$.

La question qui reste à traiter est celle de savoir quelles sont, en réalité, les propriétés du titane métallique.

Ce métal a été isolé pour la première fois par Berzelius. Mais ce chimiste ne l'a pas examiné de près. Il l'a obtenu à l'état de poudre noire, en décomposant à chaud le fluotitanate de potassium par le potassium (1). J'ai répété cette expérience en opérant dans un creuset de platine couvert et placé sur une lampe à alcool. La décomposition est accompagnée de chaleur et de lumière. La masse refroidie est ensuite plongée dans beaucoup d'eau, on décante les parcelles grises contenant de l'acide titanique, et la poudre lourde qui reste est lavée, pour la débarrasser du sel non décomposé; on la recueille ensuite et on la fait sécher.

Le titane métallique constitue une poudre grise, amorphe, analogue au fer réduit par l'hydrogène à une basse température. Vu sous un grossissement de cent fois, il se présente en masses frittées, possédant la couleur du fer et douées d'un éclat métallique. Il ne possède pas la teinte cuivrée et ne l'acquiert pas même par la pression. Chauffé à l'air, il brûle avec une vive scintillation. Projeté dans une flamme, il brûle même avant d'en avoir éprouvé le contact, et produit l'éclat et la scintillation de l'urane. La parcelle de titane la plus minime produit une brillante étincelle étoilée.

Un mélange de titane avec du minium ou de l'oxyde de cuivre, brûle vivement; à chaud, la chaleur développée est énorme, et la matière est projetée violemment hors du tube. Chauffé dans de l'oxygène, il produit une flamme momentanément éblouissante et analogue à l'éclair.

L'acide titanique qui se forme est pulvérulent; mais quand on l'examine sous un fort grossissement, on reconnaît qu'il est cristallin, brillant, légèrement fritté, et qu'il renferme çà et là des globules métalliques, qui proviennent sans doute du titane, qui a probablement échappé à l'oxydation à la faveur de la combustion trop subite.

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome IV, page 3.

Je ne crois pas qu'il existe un corps qui brûle aussi énergiquement dans l'oxygène que le titane. La combustion de ce métal dans le chlore est analogue à celle dans l'oxygène; cependant le chlore ne l'attaque pas à la température ordinaire.

Le titane est un des métaux qui décomposent l'eau; ce fait, parfaitement établi maintenant, est d'accord avec les observations faites par M. H. Rose et par M. Regnault, sur le chlorure de titane. A 100 degrés, il la décompose déjà faiblement, en dégageant un peu d'hydrogène. L'acide chlorhydrique le dissout à chaud, en laissant dégager de l'hydrogène. La dissolution qui en résulte est incolore, et contient probablement du chlorure Ti Ȼl. L'ammoniaque la précipite en noir, et le précipité, qui est sans doute de l'hydrate d'oxyde, développe de l'hydrogène à chaud, puis il bleuit et passe à l'état d'acide titanique. La coloration bleue est probablement due à du titanate de titane.

Quant au soi-disant titane métallique décrit par M. Laugier, par M. Berthier et par d'autres, titane qu'ils ont obtenu en réduisant l'acide titanique dans des creusets brasqués, placés dans un feu de forge, et auquel on attribue soit la couleur jaune-laiton, soit la couleur du cuivre (1), quant à ce titane, dis-je, je ne m'en occuperai pas. Je ne crois pas que ce soit du titane métallique; à moins d'admettre, pour ce métal, deux états allotropiques différents.

J'annexerai à ce travail :

1°. La description du cyanochloride de titane;

2°. Une combinaison analogue à celle-là, obtenue avec l'acide cyanhydrique;

3°. Une nouvelle méthode pour préparer l'acide titanique.

Cyanochloride de titane. — Sans la propriété du chlo-

(1) *Gmelin's Handbuch*, 1844, tome II, page 431.

ride titanique de s'unir avec le chloride cyanique, et de former avec lui une combinaison volatile et cristallisable, le titane cubique des hauts fourneaux eût été confondu, pendant longtemps encore, avec le titane métallique. Il devenait donc intéressant d'examiner un peu de près ce cyanochloride, et de déterminer sa composition atomique.

Cette substance se forme immédiatement et avec dégagement de chaleur, quand on fait arriver du chlorure de cyanogène gazeux dans du chloride de titane. Dans très-peu de temps, ce dernier est transformé rapidement en une masse volumineuse jaune et cristalline, que l'on tâche de saturer complétement avec le chloride de cyanogène, en l'agitant et la faisant chauffer légèrement.

Le cyanochloride de titane est jaune-citron et très-volatil. Il se volatilise déjà à une température inférieure à 100 degrés et se sublime en petits cristaux limpides et jaunes. Leur forme cristalline paraît être un octaèdre rhomboïdal. Exposé à l'air humide, ce composé blanchit et répand des vapeurs épaisses. L'eau le dissout rapidement avec un fort dégagement de chaleur, et il se développe du chlorure de cyanogène gazeux. Il est également soluble dans le chloride titanique chaud, qui l'abandonne en cristaux par le refroidissement.

Ce composé absorbe vivement le gaz ammoniac, en dégageant beaucoup de chaleur, et forme ensuite une combinaison d'une couleur orange foncé, qui blanchit à l'air humide, et qui se dissout dans l'eau en abandonnant une certaine quantité d'acide titanique.

Le cyanochloride de titane est composé d'après la formule

$$\text{Ɡy}\,\text{Ɡl} + 2\,\text{Ti}\,\text{Ɡl}^2,$$

ce qui exige, pour la composition en centièmes :

Chloride cyanique......	24,44
Chloride titanique.......	75,56

La pesée de la substance nécessaire à l'analyse fut faite de la manière suivante : dans un appareil pesé, on a étalé du chloride titanique en couches minces, et on l'a saturé de chlorure de cyanogène; on éloigna l'excès de ce dernier à l'aide d'un courant d'air bien sec, et on pesa de nouveau; la différence était de 3gr,008.

La combinaison ainsi pesée, fut ensuite placée avec précaution dans l'eau, puis, après avoir fait bouillir la dissolution, on y versa de l'ammoniaque pour précipiter l'acide titanique.

3gr,008 de cyanochloride de titane ont donné 0,964 d'acide titanique calciné.

Ce nombre correspond à 2gr,283, soit 75,89 pour 100 de chloride de titane.

Cyanhydrate de chloride de titane. — De même que le chloride de titane se combine avec le chloride cyanique, de même il s'unit avec l'acide cyanhydrique anhydre. En versant ce dernier dans le chloride, il se produit aussitôt un bouillonnement, et les deux liquides s'unissent en produisant une masse pulvérulente jaune. Il est bon d'opérer sur des liqueurs refroidies à zéro, ou encore de se servir d'acide cyanhydrique gazeux, qu'on fait arriver dans le chloride placé dans une cornue tubulée.

Quand la saturation est complète, on sépare l'acide cyanhydrique en excès par la distillation à une température modérée, et on fait sublimer la matière en exposant la cornue à une chaleur convenable.

Cette combinaison est très-volatile; elle se sublime à une température inférieure à 100 degrés.

Sa vapeur se condense en petits cristaux jaune-citron, limpides, analogues au cyanochloride de titane. Leur forme est également uu octaèdre rhomboïdal, soit simple, soit modifié. Quoique cette matière se volatilise sans fondre, pour ainsi dire, ses cristaux ne se réunissent pas moins en

masse cohérente, quand la sublimation est rapide, et cette masse se détache ensuite d'elle-même par le refroidissement.

Cette combinaison est légèrement fumante à l'air, elle y blanchit rapidement, développe une forte odeur d'acide cyanhydrique, et se transforme en une masse visqueuse, limpide. Quand on en dirige la vapeur dans un tube, légèrement chauffé au rouge, elle se décompose et recouvre le verre d'une couche d'azoture de titane, d'une couleur cuivrée un peu plus foncée que d'ordinaire, à cause d'un peu de charbon qui s'est déposé en même temps.

L'eau dissout ce corps en produisant beaucoup de chaleur, et en déterminant un dégagement d'acide cyanhydrique.

A l'aide de l'analyse, j'ai constaté que cette combinaison est composée d'après la formule

$$\text{CyH} + \text{Ti Cl}^2.$$

Elle renferme donc 1 équivalent de chloride titanique de moins que la précédente. D'après cette formule, elle doit contenir, en 100 parties :

Acide cyanhydrique.......	22,14
Chloride titanique........	77,86

Le col de la cornue dans lequel ces cristaux se sont sublimés, fut détaché de la panse à l'aide de la lampe d'émailleur, et le tube ainsi scellé fut placé sur la balance, puis on traita immédiatement par l'eau. On fit bouillir et on précipita par de l'ammoniaque. Les cristaux contenus dans le col pesaient $3^{gr},962$.

Cette quantité a fourni $1^{gr},316$ d'acide titanique calciné $= 3^{gr},117$ ou 78,67 pour 100 de chloride de titane.

Une combinaison formée de 2 équivalents de chloride de titane en contiendrait 87,55 pour 100.

Préparation de l'acide titanique pur. — On introduit dans un creuset de platine, placé dans un creuset de Hesse,

du rutile en poudre fine, mêlé avec le double de son poids de carbonate de potasse; on fait fondre; puis, après avoir pulvérisé la masse fondue et refroidie, on la fait dissoudre dans de l'acide fluorhydrique étendu d'eau. Il se forme alors le fluotitanate de potassium peu soluble, que Berzelius a fait connaître, et ce sel ne tarde pas à se déposer. Alors on fait chauffer de nouveau, en ajoutant au besoin une nouvelle quantité d'eau; quand le sel déposé s'est redissous, on filtre bouillant. Cette opération peut être faite dans des vases en verre, si l'on a eu soin d'éviter un excès d'acide fluorhydrique.

Par le refroidissement, le liquide se prend en bouillie cristalline formée d'une masse de paillettes brillantes du sel en question. On sépare ce dernier par filtration, on le lave avec de l'eau froide, on le comprime entre des doubles de papier buvard, et on purifie par des cristallisations dans l'eau. Après la dessiccation, ce sel se présente en paillettes nacrées, analogues à la cholestérine.

En versant de l'ammoniaque dans la dissolution aqueuse et chaude de ce sel, il se précipite une poudre blanche de titanate d'ammoniaque, très-soluble dans l'acide chlorhydrique; par la calcination, ce sel perd son ammoniaque en produisant une vive scintillation, et se transforme en acide titanique qui ne noircit pas au contact du sulfhydrate d'ammoniaque.

Le fluotitanate de potassium possède la propriété de n'être pas immédiatement précipité par l'ammoniaque, quand il est en dissolution dans l'eau froide. Mais elle le précipite aussitôt dès que l'on fait chauffer; tout le titane se trouve dans ce précipité.

Cette propriété peut être mise à profit pour éliminer le fer qui est contenu dans les eaux mères provenant de la préparation de l'acide titanique; elle permet, par conséquent, de recueillir également, à l'état pur, l'acide titanique contenu dans celles-ci. Pour cela, on verse dans ces

eaux mères de l'ammoniaque étendu, en évitant, toutefois, un excès de ce liquide. Par ce moyen, on précipite tout l'oxyde de fer, sans toucher à l'acide titanique. On filtre dès que la précipitation est faite, car si l'on tardait, on éprouverait des pertes d'acide titanique, pertes dues à ce que cet acide se précipite également au bout de quelque temps.

Pour séparer ensuite l'acide titanique contenu dans le liquide filtré, on n'a plus qu'à faire bouillir ce dernier et précipiter à l'aide de l'ammoniaque.

Cette méthode s'applique tout aussi bien à l'extraction de l'acide titanique contenu dans le fer titané. On fait fondre ce minéral avec du carbonate de potasse, puis on traite par l'acide fluorhydrique étendu qui dissout tout le titane et laisse pour résidu une grande partie de l'oxyde de fer. Quand la majeure partie du fluotitanate de potassium s'est séparé, et qu'il a été purifié par des cristallisations, on ajoute du chlore ou un hypochlorite pour oxyder le fer, et on procède, pour le reste, comme on l'a indiqué plus haut.

Il est probable que cette méthode s'appliquera à l'analyse des fers titanés, quand elle aura été mieux étudiée.

SUR LES AMIDO-AZOTURES DE TUNGSTÈNE;

PAR M. F. WOEHLER.

Dans leurs belles recherches sur les métaux alcalins (1), MM. Gay-Lussac et Thénard ont établi que, sous l'influence de la chaleur, le potassium et le sodium absorbent l'ammoniaque avec dégagement d'hydrogène, en donnant naissance à des combinaisons d'un vert foncé qu'ils appe-

(1) *Recherches physicochimiques*, tome I, page 337.

lèrent *azoture ammoniacal de potassium* ou *de sodium*. L'hydrogène dégagé pendant la réaction représentait la moitié du volume de l'ammoniaque absorbée, c'est-à-dire 1 équivalent.

En présence de l'eau, ces combinaisons se décomposèrent en hydrate alcalin et en ammoniaque. Chauffées, elles se transformèrent en gaz ammoniac et en azoture, qui donna naissance à de l'hydrate alcalin et à de l'ammoniaque au contact de l'eau; l'azoture devait donc être :

$$K^3N \quad \text{ou} \quad Na^3N.$$

Ces faits permettent de conclure, avec Berzelius (1) et avec M. L. Gmelin (2), que les corps verts obtenus par MM. Gay-Lussac et Thénard sont des combinaisons représentées par les formules

$$KNH^2 \quad \text{et} \quad NaNH^2.$$

Si j'insiste sur cette propriété des métaux alcalins, c'est qu'elle peut, selon moi, servir de point de départ pour apprécier la nature de quelques combinaisons que j'ai obtenues, en faisant agir le gaz ammoniac sur de l'acide tungstique, ou du chlorure de tungstène porté à une certaine température. Contre mon attente, j'obtins des corps qui n'étaient pas de l'azoture de tungstène, mais qui possédaient la composition et les propriétés des combinaisons amidées.

En soumettant le chlorure de tungstène WCl^2 à un courant de gaz ammoniac, on obtint une première combinaison que j'appellerai *amido-azoture de tungstène*, et qui est formée d'azoture et d'amidure de tungstène. Le chlorure de tungstène qui a servi à cette préparation fut obtenu en faisant brûler du tungstène métallique dans du chlore gazeux exempt d'air atmosphérique. Ensuite, on introduisit

(1) *Traité de Chimie*, 5e édition, tome II, page 71 (édition allemande).
(2) *Manuel*, tome II, page 66.

rapidement ce chlorure dans un long tube de verre parfaitement sec, et l'on y fit passer un courant d'ammoniaque en agitant le tube de temps à autre.

Dans le commencement de l'opération, il est inutile de faire intervenir la chaleur; sous l'influence de l'ammoniaque, le chlorure s'échauffe au point de fondre en partie et de faire volatiliser une portion du sel ammoniac formé, et qui vient se condenser à la surface du chlorure. Cependant, pour achever la réaction, il faut chauffer un peu, à l'aide de quelques charbons rouges que l'on place sous le tube, avec la précaution de ne pas dépasser la température à laquelle le sel ammoniac se sublime.

Après que tout le chlore a été chassé à l'état de sel ammoniac, et qu'il ne se forme plus de traces de ce dernier, on a fait refroidir le tube, tout en maintenant le courant d'ammoniaque.

Le produit de cette opération constitue un corps noir, offrant çà et là des traces de fusion, ce qui provient du chlorure de tungstène qui a été fondu en partie par la chaleur produite pendant la réaction. Dans cet état il est plus dense, et possède une espèce d'éclat métallique analogue au graphite des cornues à gaz.

Chauffé à l'air, il développe d'abord de l'ammoniaque, puis il s'enflamme et se transforme en acide tungstique. Placé dans un creuset de porcelaine, et porté à une température voisine de la fusion de l'argent, il perd son azote et son hydrogène, et se réduit à l'état de tungstène métallique. Ce corps se comporte de la même manière quand on le chauffe, au rouge faible, dans un courant d'hydrogène; dans ce cas, il donne lieu à un abondant dégagement d'ammoniaque.

Quand on le fait fondre avec de l'hydrate de potasse, il se transforme en tungstate, en abandonnant de l'ammoniaque et de l'hydrogène. Les alcalis en dissolution aqueuse et les acides sont sans action sur cet amido-azoture, et, comme il

retient énergiquement une certaine quantité de chlorure de tungstène ou de sel ammoniac, on l'a traité d'abord par une lessive de potasse, puis par de l'ammoniaque afin de le purifier et de l'approprier à l'analyse.

On acheva sa purification à l'aide de lavages à l'eau. Le tungstène de cette combinaison fut dosé (1) soit à l'état d'acide tungstique, soit à l'état de métal. On le réduisit dans le premier état par la combustion; on l'obtint à l'état métallique, soit par une calcination pure et simple, soit en opérant à chaud dans un courant d'hydrogène. Les expériences furent faites avec de la substance provenant soit de diverses préparations, soit de la même préparation, mais prises à divers endroits du tube.

Douze expériences ont donné, pour le tungstène, des nombres qui oscillent entre 86,76 pour 100 et 90,80 pour 100.

D'après cela, la somme de l'azote et de l'hydrogène varie entre 13,24 et 9,20 pour 100.

Ces variations tiennent à ce que, sous l'influence de la chaleur, l'amido-azoture de tungstène perd, avec la plus grande facilité, de l'azote et de l'hydrogène à l'état d'ammoniaque pour se transformer dans une autre combinaison plus riche en tungstène. On comprend donc qu'il peut toujours se former une certaine partie de ce corps pendant la préparation de l'amido-azoture; en effet, pendant qu'on fait intervenir l'ammoniaque, la partie de la substance qui est la plus éloignée de l'ouverture par où l'ammoniaque arrive, se trouve toujours en présence d'une certaine quantité d'hydrogène provenant soit de la réaction même, soit d'une action secondaire exercée par le composé déjà formé, et qui possède à un haut degré la propriété de

(1) Par suite d'une faute d'impression, on a assigné, dans les dernières Tables de Berzelius, à l'équivalent du tungstène, le nombre 1188,36 au lieu de 1183,36.

décomposer l'ammoniaque à une température qui n'a aucune prise sur ce gaz pur.

La combinaison qui a donné 90,80 pour 100 de tungstène, a donné 8,26 pour 100 d'azote. Le dosage a été fait d'après le procédé de MM. Will et Varrentrapp.

Le dosage du tungstène fut fait avec des quantités qui variaient depuis 2 grammes jusqu'à 0,5 de substance.

Dans le dosage de l'azote, on obtint 2,463 de chlorure double de platine et d'ammonium.

Je crois pouvoir conclure de ces résultats analytiques, qu'il existe deux amido-azotures de tungstène, semblables entre eux, représentés, l'un, par

$$2WN + WNH^2,$$

l'autre, par

$$W^2N + WNH^2.$$

La combinaison $2WN + WNH^2$ renferme :

	Calculé.		Trouvé.
Tungstène.........	»	86,58	86,76
Azote............	12,81	13,42	13,24
Hydrogène........	0,61		

Sa formation peut s'interpréter par l'équation suivante :

$$3\,WCl^3 + 9\,NH^3 = \underset{\text{Amido-azoture.}}{W^3N^3H^2} + 6\,NH^4Cl + H.$$

Quand on chauffe cette combinaison dans un courant d'hydrogène, elle perd 1 équivalent d'azote qui se dégage à l'état d'ammoniaque, et l'on obtient le second amido-azoture $W^2N + WNH^2$, qui se distingue par la couleur grisâtre de sa poudre.

Ce composé consiste en :

	Calculé.	Trouvé.
Tungstène.........	90,44	90,80
Azote.............	8,92	8,24
Hydrogène........	0,64	»

Cette substance se forme encore quand on calcine la

première combinaison; cependant il se produit des mélanges qui varient avec la température. Mais les deux amido-azotures se réduisent en tungstène métallique, quand on les soumet à une forte chaleur.

Oxyamido-azoture de tungstène, $3\,WN + W^2NH^2 + 2\,WO^2$. — Ce composé prend naissance quand on fait réagir de l'ammoniaque gazeuse sur de l'acide tungstique chauffé.

Il est difficile d'obtenir ce corps avec une composition constante, car il perd facilement de l'azote et de l'hydrogène quand on le chauffe libre ou dans un courant d'hydrogène.

L'acide tungstique qui a servi à cette préparation a été obtenu par la calcination du tungstate d'ammoniaque cristallisé. Réduit en poudre fine, cet acide fut ensuite étendu en couche mince dans un long tube de verre, et exposé à un courant d'ammoniaque; on chauffa jusqu'à ce qu'il se manifestât une légère incandescence, et avec la précaution de tourner fréquemment le tube. L'opération était terminée lorsqu'il ne se dégageait plus d'eau.

Dans cette opération, on voit se reproduire le fait déjà signalé plus haut, savoir, l'action décomposante que cette substance exerce sur l'ammoniaque gazeuse.

Si l'on opérait dans un tube en porcelaine, et à la température de la fusion de l'argent, on n'obtiendrait que du tungstène métallique, ou des mélanges formés de tungstène et d'oxyamido-azoture.

Ce corps est d'un noir pur. Préparé avec l'acide tungstique non pulvérisé, et tel qu'on l'obtient quand on calcine le tungstate d'ammoniaque, il se présente en écailles noires à aspect semi-métallique.

Soumis à l'action de la chaleur, ce corps abandonne de l'ammoniaque. Il résiste aux acides et aux alcalis; mais quand l'action de l'ammoniaque sur l'acide tungstique n'a pas été épuisée, quand la décomposition n'a pas été com-

plète, la potasse en dissolution aqueuse en déplace un peu d'ammoniaque et en retire un peu d'acide tungstique.

L'hypochlorite de soude dissout ce composé; il se dégage de l'azote accompagné d'une odeur de chlorure d'azote, et il se forme du tungstate.

L'oxyamido-azoture de tungstène brûle avec éclat quand on le chauffe à l'air, et se transforme en acide tungstique. Il partage, avec le tungstène et avec son oxyde, la propriété de brûler quand on le chauffe avec du minium ou avec de l'oxyde de cuivre. Il se réduit complétement à l'état de métal quand on le calcine dans un courant d'hydrogène; dans cette opération, il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque. Chauffé avec de l'eau dans un tube scellé, il a supporté une température de 230 degrés sans se modifier.

Le tungstène a été déterminé comme précédemment, c'est-à-dire à l'état d'acide et à l'état de métal. Neuf expériences faites avec des produits de différentes préparations ont donné 87,65 pour 100 de tungstène, comme minimum, et 88,47 pour 100, comme maximum.

La somme de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxygène oscille donc entre les limites de 12,35 et 11,53 pour 100.

La moyenne de ces neuf déterminations est de 88,03 pour 100 de tungstène, et 12,04 pour 100 pour les autres éléments qui, du reste, ont été dosés spécialement.

La substance a été placée dans un tube de porcelaine, et réduite dans un courant d'hydrogène; l'eau formée fut recueillie dans un tube rempli de petits morceaux de potasse caustique; de cette manière :

1gr,1805 de substance ont donné 0,073 d'eau, ce qui correspond à 5,49 pour 100 d'oxygène.

On obtint, en même temps, 1gr,0395 ou 88,05 pour 100 de métal gris. La perte totale, produite par la calcination, correspond, par conséquent, à 11,95 pour 100.

Dans une autre expérience, on obtint, de 0gr,887 de sub-

stance, 0gr,038 d'eau, ce qui correspond à 3,80 pour 100 d'oxygène. La moyenne de ces deux nombres obtenus pour l'eau est de 4,64.

On a fait encore plusieurs expériences avec de petites quantités de matière qui provenaient de différentes préparations. Les nombres obtenus pour l'oxygène étaient tous plus élevés que ceux qui précèdent; cela doit venir d'un peu d'oxyde libre ou d'un peu d'eau qui a résisté à l'acide sulfurique et au chlorure de calcium dont on s'était servi pour dessécher l'hydrogène qu'on a fait concourir au dosage.

1gr,403 de substance, calcinés avec de la chaux, ont fourni 1,587 de chlorure double de platine et d'ammonium, ce qui correspond à 7,15 pour 100 d'azote.

Pour doser l'hydrogène, on mélangea 1gr,383 de substance avec un grand excès de minium récemment calciné et à demi-décomposé; on expulsa l'air au moyen de la pompe et à 50 degrés, et l'on calcina. On obtint 0gr,025 d'eau, correspondant à 0,20 pour 100 d'hydrogène.

La divergence qu'il y a entre les nombres obtenus pour l'azote et l'hydrogène et ceux que je crois pouvoir considérer comme exacts, cette divergence tient sans doute à ce que le corps en question perd très-facilement de l'azote quand on ne le fait pas chauffer dans une atmosphère d'ammoniaque.

Quoi qu'il en soit, comparaison faite avec les propriétés de ce corps, les résultats analytiques qui viennent d'être rapportés ne me paraissent pouvoir être mieux représentés que par la formule

$$3\,W\,N + W^2\,N\,H^2 + 2\,WO^2,$$

d'après laquelle l'oxyamido-azoture de tungstène serait formé de :

	Calculé.	Trouvé.
Tungstène.	88,04	88,03
Azote.	7,44	7,15
Hydrogène.	0,27	0,20
Oxygène.	4,25	4,64

La décomposition mutuelle de l'acide tungstique et de l'ammoniaque ne se passe donc pas d'une manière aussi simple qu'on le croirait, quand on ne considère que la composition de ces deux substances ; dans ce cas, on dirait que 1 équivalent d'acide tungstique et 1 équivalent d'ammoniaque produisent ensemble 3 équivalents d'eau et 1 équivalent d'azoture de tungstène WN, qui renferme 87,11 pour 100 de métal, quantité qui est sensiblement celle de la combinaison qui se forme en réalité.

On obtient encore, sinon cette dernière, du moins une combinaison analogue, quand on fait fondre à une haute température, dans un creuset de platine, un mélange formé de tungstate de potasse et d'un grand excès de sel ammoniac, et qu'on recouvre le tout d'une couche de chlorure de potassium. Si, ensuite, on traite par l'eau le produit de la fusion, et qu'au moyen d'une lessive faible de potasse on enlève le tungstate acide, on obtient un résidu noir, pesant, qui constitue la nouvelle combinaison.

Vue au microscope, sous un grossissement de cent fois, elle se trouve formée de molécules noires, métalliques. C'est cette matière que, par erreur, j'ai décrite, il y a vingt-six ans, sous le nom d'*oxyde noir de tungstène* (1).

Ce corps renferme de l'azote et de l'hydrogène ; il dégage beaucoup d'ammoniaque, non-seulement au contact des alcalis, mais encore quand on le chauffe purement et simplement.

J'avoue que je ne m'explique pas l'origine de l'hydrogène de cette combinaison produite à une si haute température, à moins qu'on n'admette que cet hydrogène n'entre dans la molécule qu'après qu'on a fait intervenir l'eau.

Un fait curieux encore, c'est que cette matière donne du tungstène pur quand on l'expose, en vase clos, à une chaleur blanche.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome II, page 347.

Pour le reste, ce corps se comporte en tout comme celui qui a été obtenu par l'action directe du gaz ammoniac. Il m'a fourni de 88 à 89 pour 100 de tungstène, mais il a aussi donné un résidu de 1 à 2 pour 100 de potasse, quand on vint à le décomposer par un courant de chlore qui le fit volatiliser à l'état de chlorure et d'acichloride.

Quand on fait fondre, sous une couche de chlorure de sodium, un mélange de tungstate de soude et de sel ammoniac, et que l'on traite ensuite par l'eau et par une lessive de potasse, on obtient une substance brun foncé dans laquelle on reconnaît, à l'aide du microscope, un corps noir et un autre rouge foncé. Je soupçonne que ce dernier est le tungstate de soude que j'ai décrit dans le temps.

En calcinant légèrement l'oxyde brun de tungstène dans un courant de gaz ammoniac, on obtient également une substance hydrogénée et azotée, mais cette substance est mêlée avec de l'oxyde non modifié, ce qu'on reconnaît aisément à la couleur brun foncé. Elle abandonne le métal pur quand on la calcine fortement dans un tube de porcelaine.

Je ne puis pas confirmer cette assertion de Berzelius, savoir, que l'oxyde de tungstène se réduit en métal quand on le calcine fortement dans un courant d'hydrogène. D'après mes observations, l'acide tungstique se réduit en oxyde, à la température de l'argent en fusion, et cet oxyde n'éprouve plus de modification ultérieure. L'indication de Berzelius se rapporte, probablement, à un oxyde contenant un peu d'alcali.

L'oxyde de tungstène bien pur est d'un beau brun virant au violet. Au microscope, il offre un aspect métallique, qui est, à peu près, celui du bronze des canons : il paraît légèrement fritté ou cristallin.

Il m'a été impossible d'obtenir un azoture de tungstène exempt d'hydrogène. En calcinant l'acide tungstique dans du cyanogène, on obtient un corps noir à aspect métal-

lique, et il se dégage beaucoup d'oxyde de carbone. Traité par la potasse, ce corps laissa dégager un peu d'ammoniaque : il renfermait donc de l'azote, mais il contenait également du charbon.

Ce corps renfermait 94,5 pour 100 de tungstène.

RECHERCHES SUR LA DIFFUSION DES LIQUIDES;

PAR M. TH. GRAHAM,
Professeur de Chimie au collége de l'Université à Londres.

TRADUIT PAR M. SAINT-EVRE.

Toute matière saline, ou autrement, toute matière soluble, est évidemment répandue et distribuée d'une manière uniforme dans la masse du dissolvant.

On s'est demandé souvent si ce fait est de la même nature que la diffusion des gaz, mais sans pouvoir faire, à la question, une réponse satisfaisante. La raison en est que le phénomène n'a été particulièrement étudié que dans les cas d'endosmose, où le pouvoir d'imbibition de la membrane, différent pour chaque substance, vient compliquer l'action de la diffusion. Une diffusibilité semblable à celle des gaz, s'il est permis de se servir de cette expression, et si cette propriété existe dans les liquides, permettrait de séparer et de décomposer des mélanges de substances inégalement diffusibles; et comme la propriété en question est purement et simplement physique, une conséquence nécessaire de la densité, et proportionnelle à la densité, il s'ensuit qu'on aurait, pour les substances dissoutes, une échelle de densités analogue à celle des densités de vapeur, fait entièrement neuf au point de vue des théories de la constitution moléculaire des corps.

En se fondant sur le phénomène d'abaissement de température obtenu par la dissolution de certains sels, M. Gay-

Lussac admet que les molécules du sel se répandent dans l'eau, comme un gaz comprimé auquel on permet d'occuper un volume plus considérable.

Ce savant illustre considère les phénomènes de solubilité comme entièrement différents de ceux qui dépendent de l'affinité chimique, et comme le résultat d'une attraction physique ou mécanique. En effet, la combinaison chimique est, en général, accompagnée d'un dégagement de chaleur, tandis que la dissolution est caractérisée par une production de froid. Les corps qui se combinent chimiquement sont dissemblables, tandis que le corps soluble et son dissolvant sont similaires.

Au point de vue de la solubilité, on ne fait attention, en général, qu'à la quantité de matière dissoute; mais il faut apprécier en même temps la force qui maintient le sel en dissolution, force indépendante de la quantité de matière dissoute. Ainsi, dans les deux sels hydratés, le pyrophosphate et le sulfate de soude, nous trouvons de part et d'autre 10 équivalents d'eau de cristallisation; mais la force qui les maintient réunis est différente, l'un se conservant à l'air sec, et l'autre étant efflorescent à un haut degré. De même pour deux sels également solubles, l'intensité de l'attraction réciproque entre le sel et l'eau peut être fort différente Prenons pour exemple l'iodure d'amidon, ou le sulfindylate de potasse, d'une part, et l'acide hydrochlorique ou l'acétate de potasse qui précipitent les premiers, en prenant leur place dans la dissolution. Il faut donc, lorsqu'on détermine si une solubilité est grande ou petite, dire en même temps si elle est puissante ou si elle est faible.

Deux théories ont été émises, et toutes deux expliquent suffisamment les phénomènes.

Dans l'une, celle de Dalton, la diffusibilité d'un gaz est rapportée immédiatement à sa force élastique; dans l'autre, on admet une attraction réciproque entre les molécules des deux gaz. Cette attraction ne produit pas une diminution de

volume au moment du mélange, puisqu'elle n'existe qu'à la surface des molécules. Elle est de la même intensité pour tous les gaz, et, par suite, ses effets dépendent du poids de la molécule; en sorte que la vitesse de diffusion d'un gaz a, dans les deux théories, le même rapport avec sa densité.

Cette attraction superficielle de molécule à molécule rappelle celle à laquelle on a recours pour l'explication des phénomènes de capillarité.

Je fis une expérience préparatoire sur la diffusion de l'acide carbonique dans l'eau.

Fig. 1.

Je choisis deux flacons, *fig.* 1, dont le goulot avait 1 $\frac{1}{2}$ pouce de diamètre. Les deux plans extrêmes furent rodés à l'émeri, de manière à joindre hermétiquement. L'un d'eux fut rempli, jusque vers la base du goulot, d'eau chargée d'acide carbonique. On acheva de remplir avec de l'eau distillée aussi doucement que possible, de manière à ne pas agiter le liquide. Le second flacon, rempli d'eau distillée, fut fixé sur le premier. Je m'attendais, au bout d'un certain temps, à trouver l'acide carbonique également distribué dans les deux flacons.

Au bout de quarante-huit heures on sépara le flacon supérieur, on précipita l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryte, et l'on fit la même opération pour le second. Les rapports obtenus furent 1,18 et 12,80.

Au bout de cinq jours, une autre expérience fournit les nombres 1,63 et 8,44. Dans d'autres expériences où l'eau du flacon supérieur renfermait du bioxyde d'azote, la diffusion de l'acide carbonique se fit aussi librement que dans l'eau pure.

On prit des solutions de huit sels et hydracides différents. On leur donna une densité commune de 1,200, et l'on opéra de la manière suivante :

Je me servais de fioles de 18 ou de 26 onces; leur

orifice avait $1^{po},175$ de diamètre. Les rebords étaient rodés à l'éméri. On commençait par remplir la fiole à une distance de $0^{po},6$ des rebords de l'orifice. Un disque de liége, muni d'une petite cheville de bois verticale, était introduit dans le col, après avoir été immergé dans l'eau. On achevait alors de remplir, en pressant contre la cheville une petite éponge imbibée d'eau pure. La seconde portion de l'appareil se composait d'un cylindre en verre à fond plat. Après l'avoir, en partie, rempli d'eau distillée, on y introduisait la fiole qu'on remplissait alors de la manière précédemment indiquée pour éviter toute secousse. Enfin on recouvrait la fiole d'environ 1 pouce d'eau, comme l'indique la *fig.* 2.

Fig. 2.

Au bout de vingt-sept jours on arrêta l'opération; on dosa les quantités de sel ou d'acide qui avaient pu passer dans le réservoir à eau, en évaporant à sec dans un cas, ou en saturant avec des dissolutions titrées dans l'autre.

Densité des solutions, 1,200. *Température*, 66 *degrés Fahrenheit.*

	FIOLES.		RÉSERVOIR A EAU.	
	QUANTITÉ du sel anhydre ou de l'acide protohydraté pour 100 parties d'eau.	POINT d'ébullition	EN GRAINS.	RAPPORT.
Sel marin............	34,21	225,5	269,80	100,00
Acide nitrique.........	37,93	227,0	581,20	215,42
Acide sulfurique.......	29,03	223,0	455,10	168,68
Chlorure de potassium..	34,86	221,0	320,30	118,71
Densité = 1,178				
Bisulfate de potasse....	31,85	216,0	319,00	118,23
Nitrate de soude.......	34,82	220,0	260,20	96,44
Sulfate de magnésie....	22,38	214,0	95,87	35,53
Sulfate de cuivre.......	21,56	213,5	77,47	28,71

Diffusion du chlorure de sodium.

Des quantités variables de sel marin dissous donnent-elles des résultats de diffusion différents?

On fit des dissolutions du sel dans le rapport de 1. 2, 3. 4 parties de sel marin pour 100 d'eau. L'opération marcha huit jours à la température moyenne de 52°.5 Fahrenheit.

SEL pour 100 d'eau	DIFFUSION en grains.	Rapport.
1	2,78	1
2	5,54	1,99
3	8,37	3,01
4	11,11	4,00

La diffusion paraît donc proportionnelle à la quantité de sel dissous. Les densités des solutions différentes étaient, à 60°, 1,0067, 1,0142, 1,0213, 1,0285.

La diffusion est-elle affectée par la température?

On répéta l'expérience précédente à 39°,6 et à 67 degrés Fahrenheit, en employant des doubles enveloppes de glace pour obtenir la première de ces deux températures. On put ainsi obtenir une température constante entre 2 et 3 degrés pendant huit jours.

QUANTITÉ DE SEL pour 100 d'eau.	EN GRAINS.	RAPPORT.
1 à 39°,6	2,63	1
2 à 39,6	5,27	2
3 à 39,6	7,69	2,92
4 à 39,6	10,00	3,80
1 à 67,0	3,50	1
2 à 67,0	6,89	1,97
3 à 67,0	9,90	2,83
4 à 67,0	13,60	3,89

La diffusion augmente évidemment avec la température et proportionnellement à elle.

J'arrêtai ensuite l'opération recommencée dans les mêmes circonstances. Après des périodes de deux, quatre, six et huit jours, j'employais la solution à 4 centièmes de sel.

2 jours.	Températ.	63,7	Résultat de diffus.	4,04	et	3,86
4 jours.	»	63,7	»	6,78		7,12
6 jours.	»	63,8	»	10,02		9,70
8 jours.	»	64,0	»	13,00		13,25

Diffusion dans les deux premiers jours...	3,95
Diffusion dans les deux deuxièmes jours.	3,00
Diffusion dans les deux troisièmes jours..	2,91
Diffusion dans les deux quatrièmes jours..	3,26

La marche de la diffusion paraît donc uniforme. Chaque fiole contenait 108 grains de sel.

Diffusion de différents sels et d'autres substances.

La température variait de 59 à 62 degrés. L'expérience dura huit jours. On employait 20 grains de matière pour 100 d'eau.

	DENSITÉ à 60 degrés.	EN GRAINS.	MOYENNE.
Chlorure de sodium	1,1265	58,5	"
Idem	1,1265	58,87	58,68
Sulfate de magnésie	1,185	27,42	27,42
Nitrate de soude	1,120	52,1	"
Idem	1,120	51,02	51,56
Acide sulfurique	1,108	68,79	"
Idem	1,108	69,86	69,32
Sucre de canne	1,070	26,74	26,74
Sucre de canne fondu	1,076	26,21	26,21
Glucose	1,061	26,94	26,94
Mélasse de cannes	1,069	32,55	32,55
Gomme arabique	1,060	13,24	13,24
Albumine	1,053	3,08	3,08

A 48 degrés, des solutions de même nature donnèrent les résultats suivants :

Chlorure de sodium, 100; hydrate de potasse, 151,93; ammoniaque à 10 pour 100 saturée de sel marin pour accroître la densité, 70; alcool saturé de sel marin, 75,74; chlorure de calcium, 71,23; acétate de plomb, 45,46.

On pourra remarquer que la diffusion du sucre de canne et du glucose est sensiblement la même, et double de celle de la gomme, et que, de plus, entre deux sels, le plus dense est le moins diffusible.

Pour l'albumine, on la retirait du blanc d'œuf, et on la filtrait sur un linge afin d'enlever la matière vésiculaire. A l'état alcalin sa diffusibilité est moins grande; mais après saturation par l'acide acétique, elle se trouve notablement augmentée.

J'obtins des résultats analogues après avoir battu l'albumine de l'œuf avec une fois et deux fois son volume d'eau. La solution acidulée par l'acide acétique contenait 7,50 de matière libre pour 100 d'eau à 43°,5 Fahrenheit. Au bout de sept jours, la diffusion donna les nombres suivants :

	Liqueurs acides.	Liqueurs alcalines.
Albumine coagulable	0,94	0,63
Sels solubles...........	2,27	1,98
	3,21	2,61

En ajoutant à l'albumine de l'urée, du sucre et du sel marin dans le rapport de 5 pour 100, ils passaient au dehors aussi facilement que s'ils avaient été dissous primitivement dans l'eau pure. On prit une seconde série de sels dans le rapport de 1 partie du sel pour 10 parties d'eau; l'expérience dura huit jours entre 60 et 59 degrés.

	DENSITÉ à 60 degrés.	EN GRAINS.	MOYENNE.
Sel marin	1,0668	32,3	
Idem	1,0668	32,2	32,25
Nitrate de soude	1,0622	30,7	
Chlorure de potassium	1,0596	40,15	
Sel ammoniac	1,0280	40,20	
Nitrate de potasse	1,0589	35,1	
Idem	1,0589	36,0	35,55
Nitrate d'ammoniaque	1,0382	35,3	
Iodure de potassium	1,0673	37,0	
Chlorure de barium	1,0858	27,0	
Acide sulfurique	1,0576	37,18	
Idem	1,0576	36,53	36,85
Sulfate de magnésie	1,0965	15,3	
Idem	1,0965	15,6	15,45
Sulfate de zinc	1,0984	15,6	
Idem	1,0984	16,0	15,80

Diffusion à 37°,5.

	EN GRAINS.	MOYENNE.
Sel marin	22,21	
Idem	22,74	22,47
Nitrate de soude	22,53	
Idem	23,05	22,79
Sel ammoniac	31,14	
Nitrate de potasse	28,84	
Idem	28,56	28,70
Nitrate d'ammoniaque	29,19	
Iodure de potassium	28,10	
Chlorure de barium	21,42	
Acide sulfurique	31,11	29,85
Idem	28,60	
Sulfate de magnésie	13,03	
Idem	13,11	13,07
Sulfate de zinc	11,87	
Idem	13,33	12,60

On est frappé de l'égalité de diffusion d'un certain nombre de sels, le chlorure de potassium et le sel ammoniac, les nitrates de potasse et d'ammoniaque, les sulfates de magnésie et de zinc, dans les deux séries. Le fait est d'autant plus remarquable, qu'il se rapporte à des poids égaux de matière et non pas aux équivalents, et cela malgré les différences de densité des solutions.

Diffusibilité des acides. — L'expérience dura huit jours. On employait 4 parties de l'acide anhydre pour 100 d'eau: on dosait l'acide au moyen de la saturation par le carbonate de soude.

	DENSITÉ à 60 degrés.	EN GRAINS.	EN MOYENNE.
Acides nitrique	1,0243	29,21 28,19	28,7
chlorhydrique	1,0225	34,22 33,99	34,1
sulfurique	1,0317	18,71 18,26	18,48
acétique	1,0094	19,13 17,19	18,16
oxalique	1,0235	12,38 12,38	12,38
arsénique	1,0320	12,16 12,16	12,16
tartrique	1,0194	9,90 9,69	9,79
phosphorique	1,0284	9,09 9,09	9,09
Chlorure de sodium	1,0285	12,32	"

Les diffusibilités des acides sulfurique et hydrochlorique sont sensiblement dans le rapport de 1 à 2. Il y a égalité entre les acides sulfurique et acétique.

Diffusion des sels de cuivre ammoniacaux.

On sait que les oxydes métalliques ou leurs sous-sels dissous dans l'ammoniaque ou dans les alcalis fixes, en sont séparés par le charbon animal ; ce qui n'arrive pas pour les sels neutres proprement dits. Or, si la force de dissolution n'est autre chose que la diffusibilité, il s'ensuit naturellement que les sels qui peuvent être séparés par le charbon doivent être moins diffusibles.

On prit 4 parties de chacun des deux sels anhydres pour 100 d'eau, et l'on partagea en deux moitiés la solution du sel de cuivre. A l'une on ajouta un petit excès d'ammoniaque, de manière à produire la coloration bleue caractéristique.

	DENSITÉ à 64°, 67°,7.	EN GRAINS.
Sulfate d'ammoniaque.....	1,0235	12,13
Idem..............	....	11,96
Sulfate de cuivre...... ...	1,0369	6,19
Idem..............	....	6,51
Sulf. de cuivre ammoniacal.	1,0308	1,45
Idem..............	....	1,43
Nitrate d'ammoniaque.....	1,0136	16,15
Idem..............	....	15,44
Nitrate de cuivre.........	1,0323	9,77
Idem..............	....	9,77
Nitrate de cuivre ammon..	1,0228	1,77
Idem..............	....	1,36
Sel ammoniac...........	1,0100	16,18
Idem..............	....	17,00
Chlorure de cuivre........	1,0328	10,83
Idem..............	....	10,48
Chlorure de cuivre ammon.	1,0209	4,54
Idem..............	....	3,94

Il faut remarquer que l'eau de la solution ammoniacale venait s'ajouter à celle qui existait déjà, et que, de plus, le sel de cuivre est dosé, non comme sel ammoniacal, mais

comme sel neutre. Ces résultats, bien qu'approximatifs, suffisent cependant pour démontrer que la diffusibilité des sels ammoniés est notablement réduite.

Diffusion de sels mélangés entre eux.

Quand deux sels se mélangent sans combinaison, on peut s'attendre à voir leur diffusion s'opérer d'une manière indépendante l'une de l'autre.

Sulfate de magnésie, 1 partie; acide sulfurique, 1 partie; eau, 10 parties. Durée de l'expérience, quatre jours. Température, 61°,5.

On trouva dans le réservoir à eau :

Sulfate de magnésie.......	5,60
Acide sulfurique..........	21,92

Au bout de huit jours :

Sulfate de magnésie.......	9,46
Acide sulfurique..........	29,32

Sulfate de soude anhydre, 1 partie; sel marin, 1 partie; eau, 10 parties. Durée de l'opération, quatre jours. Température, 61°,5.

On trouva :

Sulfate de soude.........	9,48
Sel marin................	17,80

On mêla poids égaux (4 parties de chaque pour 100 d'eau) de carbonate de soude sec et de sel marin pendant sept jours à 57°,9.

On trouva dans le réservoir :

Carbonate de soude....	5,68	31,33
Sel marin............	12,45	68,67
	18,13	100,00

Le moins soluble des deux sels paraît, dans tous les cas, subir une diminution de diffusibilité. Il est probable que

le mélange vient encore augmenter sa tendance à cristalliser.

On dissout poids égaux de nitrates de potasse et d'ammoniaque dans cinq fois leur poids d'eau. L'expérience dura huit jours. On trouva :

	A 59°,4.	A 52°,6.
Nitrate de potasse........	28,39	25,88
Nitrate d'ammoniaque....	36,16	30,36

En prenant 1 partie de sel pour 5 d'eau, on trouva, à 52°,6 :

Nitre...............	57,93
Nitrate d'ammoniaque.	82,08

Dans ce dernier cas, la solution de nitre était presque saturée, et a perdu conséquemment de sa diffusibilité.

Il en est probablement de même pour le sulfate de magnésie, qui est sans doute beaucoup moins soluble dans l'acide sulfurique étendu que dans l'eau.

Sulfate de zinc et de magnésie, 1 partie de chaque; eau, 6 parties. Durée de l'expérience, huit jours.

	I.	I.	III.
Sulfate de zinc......	8,12	7,49	8,12
Sulfate de magnésie..	8,68	8,60	8,75

Il y a toujours un léger excès en sulfate de magnésie, qui est le plus soluble des deux.

Séparation de sels formés par des bases différentes au moyen de la diffusion.

On mit une solution de parties égales de carbonates secs de potasse et de soude dans cinq fois leur poids d'eau. L'expérience dura dix-neuf jours, à 60 degrés. On convertit les sels en chlorures, et l'on précipita par le bichlorure de platine. On trouva ainsi :

Carbonate de soude.....	36,37
Carbonate de potasse....	63,63
	100,00

Durée de l'expérience, vingt-cinq jours.

Carbonate de soude.....	35,2
Carbonate de potasse....	64,8
	100,0

Sels de l'eau de mer prise à Brighton : densité de l'eau, 1,0265; 1 000 grains de la liqueur renfermaient 35^{grains},50 de sel sec, dont 2,165 de magnésie à 50 degrés. Au bout de huit jours on trouva :

Dans les réservoirs.....	92,9	ou	36,57
Dans les fioles........	161,1		63,43
			100,00

L'analyse y découvrit :

Magnésie de l'eau de mer avant la diffusion..	6,01	pour 100.
Magnésie de l'eau de mer après la diffusion...	4.09	»

On peut tirer de là une explication probable des différences qui existent dans les analyses des eaux de la mer Morte. L'évaporation fait baisser par an le niveau de 10 à 12 pieds. Dans la saison des pluies, une couche de pareille épaisseur est versée à la surface, et sans agiter beaucoup un liquide dont la densité est de 1,2 environ. Les sels remontent du fond dans la couche supérieure qui enlève les substances alcalines plus rapidement que les matières terreuses, et les chlorures plutôt que les sulfates.

On prit une éprouvette de 11 pouces de hauteur, de 64 pouces cubes, et l'on y versa 8 pouces cubes d'une solution de carbonate de chaux dans de l'eau chargée d'acide carbonique, et de 200 grains de sel marin. On acheva de remplir doucement l'éprouvette, sans agiter la couche inférieure. On ferma l'orifice avec une plaque de verre, et l'on abandonna le tout pendant six mois. Il n'y avait eu ni liquide évaporé, ni dépôt formé. On décanta, en quatre fois, au moyen d'un siphon, et l'on trouva les nombres suivants :

Sel marin.	Carbonate de chaux.
21,91	0,10
23,41	0,22
23,55	0,38
23,99	0,42

Dans l'eau de mer, on peut se demander si la magnésie existe à l'état de chlorure ou de sulfate, ou bien quelle est la proportion de chacun ; connaissant les rapports de diffusibilité de ces deux sels (2 à 1 sensiblement), on peut déterminer si la magnésie traverse en excès comme chlorure de magnésium, en petite quantité comme sulfate, ou en mélanges intermédiaires entre ces deux extrêmes. Mais ici nous rencontrons une difficulté : le chlorhydrate et le sulfate de magnésie préexistent-ils dans l'eau de mer dans les proportions qu'accuse leur diffusion ? La plus facile diffusibilité des chlorures ne peut-elle pas déterminer leur formation immédiate, absolument comme l'évaporation détermine la production d'un sel volatil dans un mélange de sel ammoniac et de carbonate de chaux ? Nous verrons bientôt que la diffusion des liquides peut aussi déterminer les décompositions chimiques.

Décomposition des sels par la diffusion.

On prit une solution saturée de bisulfate de potasse à 68 degrés dans 6 onces d'eau, et d'une densité de 1,280. L'expérience dura cinquante jours ; au bout de vingt-cinq jours, on vit paraître quelques cristaux de sulfate de potasse, qui devinrent permanents. L'opération terminée, la liqueur de la fiole avait une densité de 1,154, celle du réservoir 1,0326 ; celle-ci donna, à l'analyse, les nombres suivants :

Bisulfate de potasse.	31,84
Acide sulfurique.	12,77

On prit 4 parties d'alun sec dissous dans 100 parties d'eau, et l'on mit 24 onces d'eau dans le réservoir, à 64°,2 pendant huit jours ; on trouva :

	I.		II.
Alun...	5,33	71,26	4,77
Sulfate de potasse...	2,15	28,74	1,52
		100,00	

Une addition de potasse caustique augmente la diffusibilité de l'alun. Trois expériences analogues donnèrent les nombres :

Alun...	71,73
Sulfate de potasse...	28,27
	100,00

Le sulfate d'alumine ne paraît pas se décomposer par la diffusion; il semble plus diffusible que l'alun dans le rapport de 6,80 à 5,73.

En reprenant de la même manière le sulfate de cuivre ammoniacal à 64°,2 (CuO, $5O^3$, $2AzH^3$, $+HO$), dissous à 4 centièmes, et laissant l'expérience marcher pendant huit jours, on trouva :

	I.	II
Sulfate de cuivre...	0,81	0,97
Sulfate d'ammoniaque...	5,46	5,53

La séparation du sulfate d'ammoniaque dans cette circonstance prouve suffisamment la décomposition qui a lieu par la diffusion.

On fit dissoudre $\frac{1}{2}$ pour 100 de sulfate de potasse et de chlorures de potassium et de sodium dans de l'eau de chaux. Les réservoirs furent eux-mêmes remplis d'eau de chaux, et abandonnés pendant huit jours à 49 degrés.

Dans le cas du sulfate de potasse, il n'y eut point de dépôt de sulfate de chaux cristallin. L'eau du réservoir devint alcaline, alcalinité qui persista après la précipitation de la chaux au moyen de l'acide carbonique, et deux évaporations à siccité. On verra, plus tard, que l'hydrate de potasse a deux fois la diffusibilité du sulfate; l'alcali est ainsi mis en liberté, et passe dans l'eau extérieure. D'autre part,

l'hydrate de chaux revient dans la fiole, et la décomposition continue. Les chlorures de potassium et de sodium, au contraire, ne s'altèrent pas sensiblement.

Diffusion des sels doubles.

On prit le sulfate double de potasse et de magnésie dissous à 4 p. 100, à 57°,9 Fahrenheit, on obtint en moyenne, pour la diffusion, $7^{grains},95$. On prit, d'autre part, du sulfate de magnésie et du sulfate de potasse, en les faisant dissoudre séparément; on trouva pour le sulfate de magnésie 2,09, 2,11 et 2,40, et pour le sulfate de potasse 5,83, 5,97 et 5,54. La somme des deux moyennes est 7,98. On voit donc qu'il y a égalité entre la diffusion du sel double et la somme des diffusions séparées de ses deux éléments.

On fit dissoudre à froid 1 équivalent des deux sulfates à 4 p. 100. La diffusion de ce mélange donna en moyenne $7^{grains},30$. Le sel double avait donné 7,95. On peut donc, à bon droit, présumer qu'il n'y avait pas eu combinaison, mais seulement mélange, et que, pour former le sel double, il ne suffit pas de dissoudre simplement ses éléments.

Les sulfates de cuivre et de potasse donnèrent des résultats semblables.

Diffusion d'un sel dans la dissolution d'un autre sel.

On prit du carbonate de soude dissous à 4 centièmes et d'une densité de 1,0406; on mit 24 onces d'eau dans le réservoir. Deux fioles semblables furent immergées dans 24 onces d'une solution à 4 centièmes de chlorure de sodium, d'une densité de 1,0282 à 64 degrés. L'expérience durait huit jours; on neutralisait à la température de l'ébullition.

	grs	
Diffusion dans l'eau........	9,06	de carbonate de soude.
Diffusion dans le sel marin...	8,82	»
Diffusion dans le sel marin...	9,10	»

On mit dans le réservoir du sulfate de soude à 4 pour 100 et d'une densité de 1,0352.

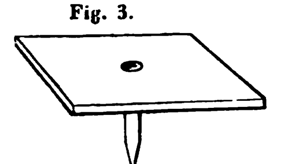
Diffusion dans le sulfate de soude.	7,84 grs	de carbon. de soude.
Diffusion dans le sulfate de soude.	7,82	»

Le sulfate de soude a donc exercé une influence retardatrice.

On prit du nitre dissous à 4 pour 100, d'une densité de 1,0241, et l'on mit dans le réservoir une dissolution à 4 p. 100 de nitrate d'ammoniaque, d'une densité de 1,0136 : on trouva 15grains,32 de nitre; avec une autre fiole d'une plus large ouverture, on obtint 18grains,03 de nitre. Le nitrate d'ammoniaque, dans les mêmes circonstances, avait donné 15grains,80. On en peut conclure qu'il ne s'oppose pas à la diffusion du nitre, bien qu'ils soient isomorphes.

Ces expériences ont été faites avec des solutions étendues, et il n'est pas impossible que le résultat soit modifié par la concentration des liqueurs; mais il y a lieu de supposer que c'est dans des solutions étendues que les phénomènes de diffusion peuvent le mieux se manifester, la concentration du sel pouvant se comparer à la compression du gaz et le faire sortir de ses conditions normales. En effet, à mesure qu'on se rapproche du point de liquéfaction d'un gaz, il se manifeste une attraction qui affecte l'élasticité du corps, de même qu'en arrivant au point de saturation du sel, il se produit une attraction moléculaire qui détermine la cristallisation. Il me fut possible de multiplier les expériences en employant des fioles moulées de manière à en avoir un grand nombre de la même forme et des mêmes dimensions. Mes fioles jaugeaient 4 onces jusqu'à la base du col, leur hauteur étant de 3po,8, et l'orifice était rodé à l'émeri. Le col pouvait recevoir un bouchon en bois légèrement conique, de 1po,24 à la partie supérieure, et de 1,20 à la base. Pour remplir les fioles à une distance constante du goulot, je me servais d'une plaque d'acier, *fig.* 3, munie d'une

Fig. 3.



pointe de $0^{po},5$ de longueur; on versait alors la solution jusqu'à ce qu'elle atteignît la pointe, et l'on achevait de remplir avec de l'eau distillée. Le réservoir à eau jaugeait 20 onces, et son niveau dépassait celui de la fiole de 1 pouce; l'orifice du réservoir était fermé au moyen d'une plaque de verre : enfin, j'avais souvent une centaine de fioles en expérience, et chacune pendant huit jours, à moins de circonstances particulières.

Diffusion des sels de potasse et d'ammoniaque.

Les sels purs étaient dissous dans l'eau dans les rapports suivants : 2, 4, 6 $\frac{2}{3}$ et 10 pour 100 d'eau en poids. Les densités étaient prises à 60 degrés ; la diffusion se faisait souvent à deux températures, l'une à celle de l'atmosphère, l'autre à celle de la glace. Carbonate de potasse, sulfate de potasse et sulfate d'ammoniaque; températures, $64^{o},5$, 65, 63,5, 63, 63, 63, 63,5, 65, 66 degrés; moyenne, $64^{o},2$.

SEL ANHYDRE pour 100 d'eau.	DENSITÉ à 60 degr.	A 64°,2.		A 37°,6.	
		Expériences.	Moyennes.	Expériences.	Moyennes.
Carbonate de potasse.					
2	1,0178	5,36 5,55	5,45	3,80 3,91	3,85
4	1,0347	10,39 10,11	10,25	6,99 7,19	7,09
$6\frac{1}{2}$	1,0572	16,50 16,46 17,05	16,67	11,42 11,08	11,25
10	1,0824	24,42 24,94 24,70	24,69		
Sulfate de pot.					
2	1,0155	5,62 5,42	5,52	3,93 3,98	3,95
4	1,0318	10,49 10,65	10,57	7,50 7,31	7,40
$6\frac{1}{2}$	1,0512	17,07 16,89 17,54	17,17	11,62 11,71	11,66
10	1,0742	23,40 23,59 23,88	23,62		
Sulfate d'amm. AzH^4O, SO^3.					
2	1,0117	5,71 5,45	5,58	3,73 3,79	3,76
4	1,0229	10,72 10,30	10,51	7,54 7,86	7,70
$6\frac{1}{2}$	1,0369	17,28 16,28 16,80	16,79	10,94 10,98	10,96
10	1,0529	21,86 22,49 22,25	22,20		

Diffusion à 64°,2.

	2	4	6 2/3	10
Carbonate de potasse.........	5,45	10,25	16,67	24,69
Sulfate de potasse............	5,52	10,57	17,17	23,62
Sulfate d'ammoniaque........	5,58	10,51	16,79	22,20

Diffusion à 37°,6.

	2	4	6 2/3
Carbonate de potasse............	3,85	7,09	11,25
Sulfate de potasse..............	3,95	7,40	11,66
Sulfate d'ammoniaque..........	3,76	7,70	10,96

Diffusion du chromate et de l'acétate de potasse.

SEL ANHYDRE P. 100 D'EAU.	DENSITÉ A 60 DEGRÉS.	EXPÉRIENCES	MOYENNES.
Chromate de potasse.			
2	1,0158	5,79 5,66 5,86	5,77
4	1,0313	11,10 11,35 11,13	11,19
6 2/3	1,0512	17,76 17,72 17,32	17,60
10	1,0750	24,49 24,92 24,85	24,75
Acétate de potasse.			
2	1,0095	5,93 5,75 5,88	5,85
4	1,0184	10,55 10,56 10,98	10,70
6 2/3	1,0306	16,53 16,06 16,84	16,48
10	1,0447	24,27 24,82 25,46	24,85

Diffusion du bicarbonate de potasse, $KO CO^2$, + $HO . CO^2$, *à* 64°,1, *et du bichromate de potasse*, KO, $2 Cr O^3$, *à* 64°,5.

SEL ANHYDRE pour 100 d'eau.	DENSITÉ à 60 degrés.	EXPÉRIENCES.	MOYENNES.
Bicarbonate			
2	1,0129	5,74 5,77 5,91	5,81
4	1,0252	10,75 11,16 11,13	11,01
Bichromate.			
2	1,0139	5,64 5,73 5,59	5,65
4	1,0273	11,55 11,54 11,39	11,49

Il est singulier de voir deux sels aussi différents sous tous les rapports, avoir une égale diffusibilité.

Diffusion des nitrates de potasse et d'ammoniaque à 65°,9.

SEL ANHYDRE pour 100 d'eau.	DENSITÉ à 60 degrés.	EXPÉRIENCES.	MOYENNES.
Nitre.			
2	1,0123	7,34 7,58 7,49	7,47
4	1,0243	13,66 14,24 14,02	13,97
$6 \frac{2}{3}$	1,0393	22,11 22,94 22,05	22,37
10	1,0581	32,06 32,90 32,50	32,49

[Suite.] *Diffusion des nitrates de potasse et d'ammon. à 65°,9.*

SEL ANHYDRE pour 100 d'eau.	DENSITÉ à 60 degrés.	EXPÉRIENCES.	MOYENNES.
Nitrate d'ammoniaque. AzH^4O, AzO^5.			
2	1,0080	7,85 7,71 7,64	7,73
4	1,0154	14,20 14,79 14,45	14,48
6 ⅔	1,0256	23,66 23,35 22,22	22,74
10	1,0375	34,94 33,49 34,23	34,22

Le nitrate d'ammoniaque paraît le plus diffusible des deux.

Diffusion du chlorure de potassium et du sel ammoniac.

SEL ANHYDRE pour 100 d'eau.	DENSITÉ à 60 degrés.	A 66°,2.		A 64°,7.	
		Expériences.	Moyennes.	Expériences.	Moyennes.
Chlorure de potassium.					
2	1,0127	7,83 7,72 7,55	7,70	8,03 9,89	7,96
4	1,0248	15,22 15,59 15,07	15,29	15,21 14,82	15,01
6 ⅔	1,0401	24,88 24,64 25,09	24,87	24,83 24,62	24,72
10	1,0592	36,23 37,63	26,93		

[Suite.] *Diffusion du chlorure de potassium et du sel ammoniacal.*

SEL ANHYDRE pour 100 d'eau.	DENSITÉ à 60 degrés.	A 66°,2.		A 64°,7.	
		Expériences.	Moyennes.	Expériences.	Moyennes.
Sel ammoniac.					
2	1,0061	7,10 8,52	7,81	7,10 7,24	7,17
4	1,0118	14,55 14,64	"	13,91 14,91	14,41
$6\frac{2}{3}$	1,0190	24,30		24,12 24,13	24,12
10	1,0272	36,53			

Le sel ammoniac a été dosé par évaporation. Il eût mieux valu employer le nitrate d'argent.

Diffusion du chlorate de potasse à 64°,1.

SEL ANHYDRE pour 100 parties d'eau.	DENSITÉ à 60 degrés.	EXPÉRIENCES.	MOYENNES.
2	1,0129	6,97 7,54 7,16	7,22
4	1,0246	13,03 13,64 13,27	13,31
6,5 (liqueur saturée).	1,0395	21,30 20,29 20,76	20,78

Il ne faut pas, dans l'évaporation, dépasser la température de 212 degrés.

Le chlorate paraît notablement inférieur en diffusibilité au nitrate.

Il est certain que plus les dissolutions sont étendues,

plus la diffusion devient uniforme. On peut s'en convaincre en comparant les résultats fournis par les solutions à 4 et à 2 centièmes.

	4	2
Carbonate de potasse	10,27	5,45
Sulfate de potasse	10,57	5,52
Sulfate d'ammoniaque	10,51	5,58
Acétate de potasse	10,70	5,85
Bicarbonate de potasse	11,01	5,81
Chromate de potasse	11,19	5,77
Bichromate de potasse	11,49	5,65

Diffusion de solutions à 1 centième, à 58°,5.

	grs		grs
Carbonate de potasse	2,63	Chromate de potasse	2,83
Sulfate de potasse	2,69	Bicarbonate de potasse	2,81
Acétate de potasse	2,68	Bichromate de potasse	2,88

Ferrocyanure et ferricyanure de potassium.

On ne soumit à la diffusion que les solutions au centième, à une température moyenne de 54°,5. L'évaporation les altéra; on détermina la diffusion par un dosage de potasse. On trouva ainsi, en opérant simultanément sur du sulfate de potasse :

	grs		grs
Sulfate de potasse	2,57	à	53,5
Ferrocyanure de potasse	2,56		54,5
Ferricyanure de potasse	2,75		54,5

En faisant de même pour les sels de la classe des nitrates, on obtint le tableau suivant :

	4	2	1
Nitre	13,97	7,47	3,72
Nitrate d'ammoniaque........	14,48	7,73	3,75
Chlorure de potassium.......	15,01	7,70	3,88
Sel ammoniac...............	14,41	7,81	3,89
Chlorate de potasse..........	13,31	7,22	3,66
Moyenne...........	14,23	7,58	3,78

Les sels de potasse paraissent se diviser en deux groupes d'une diffusibilité semblable, sinon identique. Quel rapport existe-t-il entre ces deux groupes?

Il résulte des expériences précédentes, que la diffusibilité de certains sels est plus rapide que pour d'autres. Il faudrait donc faire entrer le temps dans les données du problème. Si l'on se reporte à la diffusion des gaz, on sait que les temps employés pour la pénétration réciproque de volumes ou de poids égaux, sont proportionnels aux racines carrées des densités de ces gaz : aussi est-il probable que ce n'est pas entre les temps d'égale diffusion, mais bien les carrés de ces temps, que, pour les liquides, il doit se trouver un rapport simple.

En abandonnant pendant sept jours à la diffusion la solution à 4 pour 100 de nitrate de potasse, on y laissa pendant $9^{\text{jours}},90$ celle de carbonate de potasse. Le rapport de ces temps est celui de 1 à 1,4142. On trouva, pour la diffusion:

	gr^s	
Nitre à 64°,1 en sept jours........	13,81	100,0
Carbonate de potasse à 64°,3 en $9^{\text{jo}},9$.	13,92	100,8

Résultats qui se rapprochent singulièrement de l'identité. On est ainsi forcément conduit à se préoccuper de la densité des liquides; celles du nitre et du carbonate sont entre elles dans le rapport de 1 à 2, le même que celui qui existe entre l'hydrogène protocarboné et l'oxygène.

On prit une solution aqueuse à 4 pour 100 de sulfate de potasse, et en même temps une autre de carbonate de potasse. Les résultats furent 14,46, 14,21 et 14grains,53 : moyenne, 14grains,40. Ce rapport est celui de 104,2 de sulfate de potasse à 100 de nitre. Résultat qui ne s'accorde pas avec les vues émises plus haut, aussi bien pour le sulfate que pour le carbonate de potasse.

Nitrate et carbonate de potasse de 56 à 52°,22 pour l'un, et de 50,5 pour l'autre. On trouva, pour le nitre, 12grains,60 et 12,13, 11,85, 12,40 et 11,95. Le carbonate de potasse donna, en neuf jours, 12,69, 12,40 et 12,12. En résumant, on obtient :

	grs	
Nitre en sept jours.......	12,22	100,00
Carbonate en 9j,9.......	12,40	101,47

La conclusion à tirer de ces expériences est la même que celle qui a été déduite plus haut.

On prit des solutions à 1 centième de nitre et de sulfate de potasse, de 41 à 38°,8, et l'on trouva :

	grs	
Nitre en neuf jours à 39°,7.........	6,83	100,00
Sulfate de potasse en 11j,728 à 39°,7..	7,04	103,07

Avec des solutions à 2 centièmes des mêmes sels, on trouva :

	grs	
Nitre................	6,83	100,00
Sulfate..............	6,82	99,85

En conservant le rapport des temps, on en fit varier la durée. L'expérience avait lieu dans une cave profonde, maintenue par là à une température uniforme. On trouva :

		grs	
3j,5 et 4,95	Nitre à 47°,2.........	3,50	100,00
	Sulfate de potasse à 47°,3.	3,50	100,00
7j,0 et 9,9	Nitre à 48°,6.........	6,04	100,00
	Sulfate de potasse à 49°,1.	6,20	102,65
	Chromate de pot. à 49°,1.	6,29	104,14
10j,5 et 14,85	Nitre à 48°............	8,74	100,00
	Sulfate de potasse à 48°,6.	8,79	100,57

Ces trois séries d'expériences viennent appuyer la supposition que le véritable rapport entre les temps d'égale diffusion pour le nitre et le sulfate est celui de 1 à 1,4142.

Hydrate de potasse.

On dissout la potasse en saturant par l'acide hydrochlorique. La température de la cuve ne varia que de 59 à 58 degrés. On trouva, pour quatre fioles, 17,57, et pour quatre autres évaporées ensemble, 17,19. La diffusion du sulfate de potasse en sept jours était de $10^{grains},75$. L'hydrate de potasse paraît donc doué d'une bien plus grande diffusibilité, et cela dans le rapport de 4,345 à 2,64.

Hydrate de potasse pur et fondu; solution à 1 centième. Température, 57 degrés. On trouva $5^{grains},79$ et 6,28.

On fit de même pour le nitre, et l'on arriva aux nombres suivants : 6,22, 6,54 et 5,93. La diffusion du nitre étant 100, celle de l'hydrate de potasse devient 98,2; mais le rapport des temps est celui de 1 à 1,4142, et celui de leurs carrés est :: 1 : 2. On a donc :

	Carrés des temps d'égale diffusion.
Hydrate de potasse........	1
Nitre....................	2
Sulfate de potasse.........	4

En opérant à 39°,7, on arriva aux nombres suivants dans les mêmes circonstances:

Nitre dissous à 1 et 2 centièmes	100,0
Hydrate de potasse dissous à 1 centième....	101,3
Hydrate de potasse soumis à 2 centièmes....	99,4

Diffusion des sels de soude.

Je me sers particulièrement du carbonate et du sulfate. Je les crois doués d'une égale diffusibilité.

SEL ANHYDRE pour 100 d'eau.	DENSITÉ à 60 degrés.	A 64°.		A 37°,7.	
		Expérienc.	Moyennes.	Expérienc.	Moyennes.
Carbonate.					
2	1,0202	4,15 4,08 4,21	4,14	2,78 2,62 2,73	2,71
4	1,0405	7,96 7,70 7,68	7,78	5,31 4,94 5,35	5,20
6 $\frac{2}{3}$	1,0653	12,16 12,06 12,45	12,22	8,50 8,45 8,05	8,33
10	1,0957	17,13 16,53 17,00	16,88		
Sulfate.					
2	1,0179	4,35 4,32 4,25	4,31	2,96 3,03 3,09	3,03
4	1,0352	8,14 8,10 8,28	8,17	5,63 5,64 5,42	5,56
6 $\frac{2}{3}$	1,0578	13,26 13,63 13,61	13,50	8,77 8,84	8,80
10	1,0847	18,71 19,73 18,91	19,14		

En opérant sur des solutions au centième, on trouva, à 64°,9:

	gr^s	
Carbonate de soude.......	2,32	100,00
Sulfate................	2,38	102,58

On compara ensuite le carbonate au nitrate, afin de déterminer si le même rapport existait entre leurs temps de

diffusion que celui qui avait été obtenu pour les sels de potasse. On trouva :

	grs	
Nitrate de soude en sept jours...	11,73	100,00
Carbonate de soude en 9j,90...	11,62	99,06

La différence rentre tout à fait dans les limites des erreurs d'observation. En prenant des solutions à 2 centièmes, on trouva :

	grs	
Nitrate de soude en sept jours....	10,10	100,00
Carbonate de soude en 9j,90.....	9,95	98,51

La différence est encore du même ordre. Il semble donc que la même relation existe entre les temps d'égale diffusion.

Rapport entre les sels de potasse et les sels de soude.

Les expériences précédentes semblent prouver que s'il n'existe aucun rapport pour les temps d'égale diffusion entre les sels correspondants de potasse et de soude, ce rapport est celui de la racine carrée de 2 à la racine carrée de 3. En conséquence, on les abandonna à la diffusion pendant un temps proportionnel à ce rapport, le nitrate de potasse pendant sept jours, le nitrate de soude pendant 8jours,573, le sulfate et le carbonate de potasse pendant 9jours,90, et le sulfate et le carbonate de soude pendant 12jours,125. Si le principe est vrai, les résultats devaient être identiques. On prit des solutions à 1 centième : on évapora en même temps les liqueurs de deux réservoirs. La température a varié de 55°,4 à 56 degrés.

	TEMPÉRATURE.	NOMBRE de jours.	CARRÉ des temps.	RÉSULTATS DE LA DIFFUSION.				
				1	2	3	4	Moy.
Nitrate de potasse...	56,1	7	2	6,67	6,87	6,90	6,57	6,75
Nitrate de soude....	55,7	8,57	3	6,59	6,80	6,94	6,57	6,78
Sulfate de potasse....	55,4	9,90	4	6,73	6,77	6,96	6,68	6,78
Sulfate de soude.....	55,4	12,125	6	6,43	6,94	6,80	6,68	6,72
Carbonate de potasse.	55,4	9,90	4	6,54	6,64	6,40	6,67	6,56
Carbonate de soude..	55,4	12,125	6	6,40	6,63	6,60	6,67	6,54

On ne peut s'empêcher de remarquer la presque identité des moyennes. Les deux sulfates et les deux nitrates ont une égale diffusibilité. Les deux carbonates sont de 3, 4 au-dessous des sels précédents; mais leurs résultats concordent parfaitement ensemble.

Diffusion du sulfate de magnésie.

On prit le sulfate anhydre, et une solution à 4 centièmes. On trouva 9,16, 9,22 et 9,57 pour le sulfate de potasse, et 5,21, 4,98, 5,34 pour le sulfate de magnésie. Le rapport est ici :: 200 : 55,58 entre le sulfate de potasse et celui de magnésie.

On abandonna à la diffusion la même dissolution à 4 centièmes, le sulfate de potasse pendant huit jours, et celui de magnésie pendant dix-neuf. La température varia de 50, 5 à 53 degrés. On trouva, pour le sulfate de potasse, 9,36, 9,25, 10,52, et pour le sulfate de magnésie, 11,81, 11,61, 10,90. La température était de 54,6. En divisant la quantité de sel par le nombre de jours, on trouve, pour le sulfate de potasse, 1,214, et pour celui de magnésie, 0^{grains},602; ce qui est sensiblement la moitié du nombre correspondant au sulfate de potasse.

Solution à 1 centième de sulfate de magnésie. Durée de la diffusion, 19^{jours},8; température moyenne, 54°,7. On trouva 7,07, 6,71, 7,07, 7,35.

Solution semblable de sulfate de potasse. Durée de la diffusion, $9^{\text{jours}},9$; température, 55°,4. On trouva, en moyenne, 6,79. La diffusion du sulfate de potasse étant représentée par 100, celle du sulfate de magnésie devient donc 103,7.

Solutions à 1 centième de sulfate de potasse et de magnésie. Durée de la diffusion, quatorze et sept jours; température, 53,8 et 54,8. On trouva, pour le sulfate de magnésie, 6,12, 6,12, 6,04, 6,03; et, pour le sulfate de potasse, 5,84 en moyenne. La diffusion est donc dans le rapport de 100 à 104,11, les temps étant dans le rapport de 1 à 2.

Solutions à 2 centièmes. On trouva pour le sulfate de magnésie, au bout de quatorze jours, à 53°,9, $9^{\text{grains}},57$ et 10,00; pour le sulfate de potasse au bout de sept jours, à 54°,2, $4^{\text{grains}},97$ en moyenne. Rapport, 100 : 97,59.

Solutions à 4 centièmes. Sulfate de magnésie, quatorze jours, à 53,7; on trouva 18 grains et 18,20. Sulfate de potasse, sept jours, à 54,2; on trouva 18,60. Rapport, 100 : 97,4.

Solution à 4 centièmes de sulfate de zinc à 53°,7; on trouva 17,40 et 17,36. Rapport, 100 de sulfate de zinc à 104,14 de sulfate de magnésie. Or ce sont deux sels isomorphes, et dont, par conséquent, il était probable que la diffusion serait identique.

lement à une classe de corps particuliers : aussi ne peut-on en faire ressortir une loi générale des propriétés électriques des milieux cristallisés, et cette loi ne résulte pas davantage des études qui ont été tentées sur la distribution intérieure de l'électricité dans les cristaux ; car Faraday a essayé vainement, sur un cube taillé de cristal de roche ou de spath, de découvrir quelque rapport entre la distribution de l'électricité et la position de l'axe cristallographique principal (1). Les expériences de Pelletier (2), de Fox (3), de Rittes (4), d'Hausmann et d'Henrici (5), n'ont pas conduit à des lois plus générales. On s'est d'ailleurs presque toujours proposé, dans ces essais, de découvrir quelques nouveaux caractères spécifiques pour la minéralogie ; on ne considérait donc que les actions intégrales des corps, sans chercher à mettre en évidence les différences qu'elles pouvaient manifester dans des directions elles-mêmes différentes ; on trouve cependant sur ce point quelques observations isolées, dans la dissertation d'Hausmann et d'Henrici. Ainsi, d'après eux, le diopside est plus conducteur dans le sens de l'axe cristallographique, et le diallage parallèlement à ses clivages. Les auteurs déclarent cependant eux-mêmes que, dans les cristaux, la conductibilité électrique est indépendante de la direction par rapport à l'axe cristallographique.

De tout ceci, il résulte que nos connaissances des propriétés électriques des milieux cristallisés présentent une

---

(1) *Experimental Researches*, pages 538 et suivantes.

(2) Sur la conductibilité électrique des minéraux. Gilb., *Annal.*, t. XLVI, page 198.

(3) Sur les propriétés électromagnétiques des filons du cornwall. (*Philos. Transact.*, 1830, page 399.)

(4) Essai sur les propriétés de plusieurs minéraux placés dans le courant voltaïque. (Gehlen., *Journ. der Chimie und Pharm.*, 6 cah., p. 568.)

(5) *Essai sur la conductibilité électrique des minéraux.* Communiqué à la neuvième réunion de la Société minéralogique de Gottingue.

lacune; espérons qu'on lira avec intérêt quelques expériences que j'ai faites à ce sujet.

Je doutai d'abord que pour déterminer la conductibilité électrique des cristaux dans différentes directions, on peut employer avec succès un courant galvanique. L'impossibilité de se procurer, pour de pareilles expériences, des cristaux de différentes substances assez volumineux, la difficulté d'appliquer en différents points des cristaux dont on dispose, les conducteurs électriques toujours de la même manière; enfin, la résistance énorme de presque tous les cristaux qui interceptent complétement le courant galvanique : toutes ces causes me conduisirent à employer un moyen plus simple, fondé sur l'expérience suivante :

Qu'on saupoudre une plaque de verre ou de résine d'une poussière fine peu conductrice, comme le lycopode, le minium, etc., qu'on fixe normalement à cette plaque, au moyen d'un support convenable, une pointe fine isolée, une aiguille à coudre par exemple, et qu'on lui communique de l'électricité en approchant le bouton d'une bouteille de Leyde électrisée positivement, la poudre s'éloignera uniformément dans tous les sens de la pointe électrisée, à cause de la répulsion électrique qui s'exerce partout également; elle laisse donc une surface nue dont le contour est sensiblement circulaire, traversée par des rayons. Cette figure ressemble beaucoup à celles dites de *Lichtenberg*, qu'on obtient en saupoudrant une plaque de résine électrisée en un point.

Si au lieu de verre on emploie un cristal, par exemple une lame de gypse, on remarque très-distinctement que la poussière ne s'écarte plus uniformément dans tous les sens autour de la pointe; elle s'éloigne surtout dans deux directions diamétralement opposées, et moins dans les directions normales à celles-ci. L'aire découverte ainsi est à peu près elliptique, et son excentricité est telle, que le rapport du grand au petit axe est de 2 ou 3 à 1.

On pourrait supposer que cette excentricité tient à quelque irrégularité de la pointe, qui rendrait les émanations électriques inégales en différents sens; mais on lèvera cette objection, en remarquant que la même pointe donne un cercle sur le verre, et que sur le gypse la figure s'oriente constamment de la même manière, alors même qu'on fait tourner la pointe autour de son axe.

Le plus grand diamètre de la figure ainsi produite est constamment incliné de 25 degrés sur le clivage fibreux du gypse, ou normal au clivage vitreux parallèle à l'axe cristallographique principal. Il est donc évident que sur le gypse, l'électricité se répand plus facilement dans un sens perpendiculaire à l'axe principal, que dans toute autre direction. Pour démontrer que cette propagation plus facile ne dépend pas uniquement de la structure extérieure de la surface, j'opérai de cette manière : J'ai couvert, avant l'expérience, la lame de gypse d'un enduit mince moins conducteur qu'elle ne l'est elle-même. Une couche de collodium obtenu en dissolvant le coton-poudre dans l'éther, s'est trouvée très-propre à cet usage. En opérant ensuite sur la plaque ainsi préparée comme on vient de le dire, j'obtenais, au moyen d'une électricité un peu plus forte, le même résultat que sur une surface naturelle; mais, avec des charges moindres, on remarquait une légère différence : la poudre n'était plus balayée, mais, au contraire, en quelque sorte appliquée avec force sur l'aire qui aurait été mise à nu dans les expériences précédentes, de telle sorte qu'en retournant la plaque toute la poudre tombait, excepté en cet endroit. Ce phénomène se produisait moins et plus facilement quand la face opposée de la lame de gypse non recouverte de collodium était revêtue d'une chemise conductrice comme du tain, et mise en communication avec le sol. Ce fait me paraît explicable de la manière suivante : l'électricité épanchée sur la couche de collodium ne s'étend dans des sens différents qu'autant que

la lame de gypse lui transmet, dans les directions correspondantes, de l'électricité de nom contraire, qui la neutralise; mais, puisqu'elle est immédiatement neutralisée, elle ne saurait se communiquer que peu ou point à la poudre; celle-ci, quand l'électricité est faible, est donc attirée et retenue dans toute l'étendue de l'aire électrisée.

Le peu d'influence de la structure extérieure superficielle du cristal se manifeste encore lorsqu'au lieu d'une lame de gypse, on emploie des cristaux striés, ainsi qu'on le verra bientôt avec plus de détail. Sur ces cristaux le grand diamètre de la figure électrique est tantôt parallèle aux stries, comme dans la tourmaline, tantôt perpendiculaire, comme dans l'épidote.

J'ai encore essayé de faire arriver l'électricité par la pointe avant de saupoudrer la lame de gypse, afin d'obtenir sur le cristal des figures tout à fait comparables à celles de Lichtenberg; mais l'expérience ne réussit guère que par un temps très-sec, et après avoir préalablement recouvert de tain la face opposée du cristal, afin de neutraliser immédiatement l'électricité qui passe du dessus au-dessous. Les difficultés de ce procédé expérimental tiennent sans doute à ce que la conductibilité de la lame même n'est pas absolument négligeable, et à la facilité avec laquelle l'eau se condense à sa surface. Ces difficultés m'ont engagé à conserver la première méthode dans les recherches sur les cristaux dont je vais parler ci-dessous.

J'ai constamment porté sur les faces des cristaux de l'électricité positive, l'électricité négative ne donnant que des figures très-petites et mal définies, comme on devait s'y attendre, d'après les expériences sur les figures négatives de Lichtenberg.

J'ai opéré sur des lames de gypse et sur les cristaux suivants :

Acétate de chaux et de cuivre. — Je n'avais à ma disposition que de petits cristaux; j'ai donc employé de petites

quantités d'électricité. Néanmoins la figure obtenue était très-nettement allongée normalement à l'axe cristallographique principal.

Strontiane sulfatée. — L'expérience réussit très-facilement sur une lame parallèle au clivage facile. Le grand diamètre de la figure électrique se confond avec la petite diagonale du parallélogramme formé par les deux clivages inclinés l'un à l'autre de 78 degrés.

La *baryte sulfatée* se comporte exactement comme la strontiane sulfatée.

Aragonite. — Sur des faces d'un prisme n'ayant que juste la grandeur nécessaire pour l'expérience, la figure électrique est allongée dans le sens de l'axe principal.

Quartz. — On a expérimenté sur un prisme uni. Le quartz étant peu conducteur, et sa surface se ternissant rapidement par les influences atmosphériques, l'expérience est difficile; elle ne réussit qu'avec de très-faibles charges et sur des faces parfaitement unies; mais alors la figure produite est nettement allongée normalement à l'axe principal.

Tourmaline. — Sur les faces prismatiques faiblement striées du cristal employé, le plus grand diamètre de la figure électrique se montre parallèle à l'axe principal.

L'*apatite* se comporte de même.

Le *spath calcaire* également, quand on opère sur des faces prismatiques parallèles à l'axe. L'expérience réussit difficilement à cause du défaut de conductibilité et des nombreuses glaces et clivages que ce minéral présente. J'ai inutilement tenté l'expérience sur les faces rhomboïdriques, celles-ci à la vérité étant déjà fort inclinées à l'axe.

Borax. — La figure électrique se produit facilement sur les faces prismatiques, et elle est allongée normalement à l'axe cristallographique principal.

Épidote. — L'expérience réussit facilement sur des faces qui ne sont pas trop fortement striées. Le grand diamètre de la figure est constamment perpendiculaire aux stries.

Feldspath. — Sur les faces prismatiques la figure est allongée normalement à l'axe principal, mais le feldspath se comporte autrement que les cristaux déjà cités. La poussière ne fuit pas la pointe électrisée, elle reste adhérente à la surface, de façon que la figure ne devient visible que lorsqu'on retourne la plaque et que l'on fait tomber le reste de la poussière. Voici, sans doute, la raison de cette particularité. Le feldspath est notablement plus conducteur que les autres cristaux; il ne conserve donc que très-peu d'électricité à sa surface, trop peu pour en transmettre aux grains de poussière qui, par conséquent, se trouvent seulement attirés sans être ensuite repoussés.

Sur la base terminale du feldspath, la figure électrique s'allonge un peu dans la direction de l'inclinaison sur l'axe principal.

Un morceau d'*asbeste* se comporte absolument comme le feldspath. La figure électrique adhère à la surface, et le grand diamètre est perpendiculaire avec stries.

Sur les faces de l'*alun,* de la *chaux fluatée* et d'autres cristaux réguliers, la figure électrique est constamment circulaire. Avec le *béryl* l'expérience n'a pas réussi, malgré des tentatives répétées mais inutiles; j'attribue ce résultat négatif au défaut de conductibilité et à la multitude de petites glaces qui traversent le minéral.

Malheureusement l'impossibilité d'avoir des cristaux plus gros et plus nombreux ne m'a pas permis de donner à ces expériences toute l'extension désirable. La complaisance de plusieurs personnes, notamment de M. le professeur Magnus et de M. G. Rose, avait cependant mis à ma disposition beaucoup de très-beaux cristaux. Ces expériences permettent néanmoins de reconnaître déjà une différence dans les propriétés électriques des différents cristaux.

Si l'on réunit ceux sur lesquels l'électricité se répand plus facilement parallèlement à l'axe principal, on rangera dans la même catégorie l'*aragonite*, l'*apatite*, le *spath cal-*

caire, la *tourmaline*. L'électricité, au contraire, se propage plus facilement, normalement à cet axe, sur l'*acétate de chaux* et *de cuivre*, la *strontiane sulfatée*, la *baryte sulfatée*, le *gypse*, le *feldspath*, l'*épidote* (bien que ses stries soient parallèles à cet axe).

Si l'on compare ces deux séries aux catégories établies par Brewster, d'après les propriétés optiques, on arrive à ce résultat remarquable : que les corps meilleurs conducteurs de l'électricité dans le sens de leur axe principal sont optiquement négatifs ; que ceux qui présentent la propriété contraire (à l'exception du *feldspath*), sont optiquement positifs.

Si donc ces observations, il est vrai peu nombreuses, autorisaient à poser des conclusions générales, on pourrait dire que l'électricité se propage dans les cristaux plus rapidement dans la direction suivant laquelle la propagation lumineuse est relativement la plus rapide. On trouve aussi une grande coïncidence entre ces résultats et les propriétés thermiques, telles qu'elles sont indiquées par M. de Senarmont, en tant que ces dernières se rattachent elles-mêmes étroitement aux propriétés optiques. Peut-être cependant une comparaison plus rigoureuse des propriétés thermiques et électriques étendue parallèlement à un plus grand nombre de cristaux qu'on ne l'a fait jusqu'ici, conduirait à des résultats plus satisfaisants.

J'ai seulement voulu, quant à présent, apporter, par cette série d'expériences, une nouvelle preuve des rapports intimes qui lient les effets des divers agents physiques avec la forme et la constitution des corps, effets où leur influence mutuelle se manifeste, et qui démontrent d'un autre côté qu'il existe entre ces agents eux-mêmes une cercertaine dépendance.

SUR UNE COMBINAISON NOUVELLE DE SOUFRE, DE CHLORE ET D'OXYGÈNE;

PAR M. E. MILLON.

En cherchant à produire un degré de chloruration du soufre supérieur à celui qui a été obtenu SCl, j'avais remarqué, depuis plusieurs années, la formation d'un produit cristallin que je supposais uniquement formé de soufre et de chlore.

Mais en reproduisant plusieurs fois cette combinaison, je finis par découvrir qu'elle ne se formait qu'autant que le chlore était légèrement humide et en grand excès. Dès ce moment je soupçonnai la présence de l'oxygène; à l'aide d'une méthode de préparation particulière, je parvins à obtenir ce produit en quantité très-notable: j'en repris alors l'analyse et y constatai, outre une forte proportion d'oxygène, certaines propriétés de transformation isomérique assez rare parmi les composés minéraux.

On obtient immédiatement ce composé nouveau en faisant tomber quelques gouttes de chlorure de soufre dans un flacon séché imparfaitement et contenant du chlore humecté par son passage dans un flacon de lavage. Une trop grande quantité d'humidité détruirait instantanément ce composé, ou bien en arrêterait la production. Mais dans les circonstances qui viennent d'être indiquées, le flacon ne tarde pas à se recouvrir de cristaux incolores transparents, qui se fixent sur les parois. On ne saurait toutefois détacher la combinaison étalée ainsi en couches minces que l'air humide détruit rapidement. Pour préparer la combinaison en quantité suffisante et la soumettre à des expériences suivies, on procède différemment.

Dans un flacon de 4 ou 5 litres rempli de chlore humide, on introduit d'abord de 20 à 30 grammes de chlorure de soufre déjà saturé de chlore, et ensuite 2 ou 3 gram-

mes d'eau. On agite et l'on tient le flacon entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin durant quatre ou cinq heures. Il se fait un grand dégagement d'acide chlorhydrique; on remplit de nouveau le flacon de chlore humide, et on le reporte dans le mélange réfrigérant : on renouvelle cette série d'opérations jusqu'à ce que le chlorure de soufre se prenne en une masse cristalline abondante que baigne un excès de chlorure de soufre. Cette formation de cristaux disposés tantôt en aiguilles fines, tantôt en larges lames rhomboïdales, est ordinairement précédée de l'apparition d'un liquide jaunâtre, plus lourd que le chlorure de soufre, dont il se sépare à la manière d'une huile.

Lorsque les cristaux sont ainsi obtenus, on éprouve une extrême difficulté à les séparer du chlorure de soufre qui les souille et d'un peu d'acide sulfurique qui a pris naissance. On n'y parvient qu'en faisant passer dans le flacon, durant dix à douze heures, un courant de chlore desséché sur l'acide sulfurique. En même temps que le chlore sec traverse le flacon, on volatilise les cristaux en les faisant passer, à l'aide de charbons incandescents, d'une paroi à l'autre du verre. Malgré ce travail pénible, les cristaux retiennent toujours des traces de chlorure de soufre et de l'acide sulfurique que l'analyse y constate.

Il est à peu près impossible d'analyser ces cristaux immédiatement après leur production; ils sont, en effet, détruits avec une violence extrême qui les projette de tous côtés dès qu'ils viennent à toucher l'eau, ou l'alcool, ou les acides affaiblis. Mais j'ai mis à profit, pour déterminer leur composition, une propriété fort intéressante qui est la suivante : lorsque les cristaux ont été débarrassés de chlorure de soufre autant que possible, on les fait tomber dans un tube de verre bien sec, fermé à l'une de ses extrémités, et dont on effile promptement à la lampe l'extrémité ouverte; on voit, au bout de deux ou trois mois, ces cristaux se ramollir, devenir pâteux, s'humecter, et au bout de sept

à huit mois se convertir en un liquide extrêmement fluide, et d'une légère coloration jaune, presque imperceptible lorsque le courant de chlore a été longtemps prolongé. Il ne s'est fait aucune absorption, aucun dédoublement du composé qu'il est impossible de faire repasser à l'état solide, même par l'application d'un froid de — 18 degrés.

C'est donc une transformation isomérique qui se montre non-seulement par le changement des propriétés physiques, mais encore par le changement des propriétés chimiques. Ainsi, le liquide projeté dans l'eau ne fait plus entendre le bruit du fer rouge subitement éteint que produisent les cristaux ; il se laisse très-bien traiter par les acides affaiblis, par l'alcool et par l'eau, au fond de laquelle il se dépose paisiblement sous forme d'une huile qui, à la longue, se change complétement en acides sulfurique et sulfureux, et en acide chlorhydrique.

Cette transformation est tout à fait d'accord avec son analyse, qui conduit à le représenter comme une combinaison de soufre, de chlore et d'oxygène dans les proportions suivantes :

$$S^2 O^3 Cl^2.$$

C'est un composé différent, comme on le voit, de la combinaison chlorosulfurique découverte par M. Regnault, $SO^2 Cl$, et du liquide analysé par M. Henri Rose, et représenté dans sa composition par

$$S^2 O^5 Cl.$$

Quant à l'analyse de la combinaison que j'ai décrite, et que l'on peut désigner sous le nom de *composé hypochlorosulfurique*, on comprend qu'elle n'offre aucune difficulté, du moment où elle porte sur la modification liquide. Il suffit, en effet, d'en remplir une ampoule pesée, que l'on casse dans un flacon contenant de l'acide nitrique nitreux. On modère la vivacité de la réaction en refroidissant le flacon; on dose ensuite facilement le soufre à l'état de sulfate de baryte, et le chlore à l'état de chlorure d'argent.

La composition théorique indique pour $S^2O^5Cl^2$ les proportions suivantes :

		En centièmes
S^2...........	400,0	25,20
O^5...........	300,0	19,93
Cl^2...........	886,4	55,87
	1586,4	100,00

Un premier produit, incomplétement purgé de chlorure de soufre et d'acide sulfurique, a donné :

	En centièmes.
Soufre..............	27,05
Chlore..............	54,06

Un second produit provenant de cristaux plusieurs fois volatilisés dans un courant de chlore bien sec, a fourni :

	En centièmes.
Soufre............	26,13
Chlore............	55,02

Il est impossible d'accorder avec ces nombres une autre formule que celle qui a été précédemment indiquée.

NOTE SUR L'AZOTURE DE BORE BN ;

PAR M. WOEHLER.

Balmain a découvert, il y a huit ans, une combinaison du bore avec l'azote, à laquelle il avait donné le nom d'*œthogène,* nom analogue à celui du cyanogène, en se basant sur une propriété qu'il crut reconnaître à ce corps, de former, comme le cyanogène, des combinaisons avec les métaux. Plus tard, il s'aperçut que toutes les substances décrites par lui comme des œthonides, étaient une seule et même substance, l'azoture de bore, et qu'elles ne conte-

naient réellement pas de quantité bien notable de métal. Il obtenait cette combinaison en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'acide borique et de cyanure de potassium, de cyanure de zinc, de cyanure de mercure et de soufre. J'ai trouvé ensuite qu'on peut l'obtenir très-bien en calcinant un mélange bien sec de borax et de cyanoferrure de potassium.

Ayant observé qu'il se formait de l'azoture de tungstène lorsqu'on expose à l'action de la chaleur du tungstate de potasse avec du sel ammoniac, j'ai pensé que l'azoture de bore pourrait se former par le même moyen. Mes essais ont entièrement répondu à mon attente : j'ai obtenu ainsi un corps qui possède toutes les propriétés de la combinaison produite par Balmain au moyen des cyanures, et qui, comme je le démontrerai plus bas, à pour formule

$$BN,$$

et peut par conséquent, par l'action de l'eau, se changer en acide borique et en ammoniaque.

Pour produire par cette méthode l'azoture de bore, on mélange intimement 1 partie de borax pur et parfaitement sec avec 2 parties de sel ammoniac desséché; on remplit de ce mélange un creuset de porcelaine ou mieux de platine, que l'on ferme au moyen d'un couvercle, et on chauffe jusqu'au rouge vif. Les creusets de terre que l'on emploie ordinairement en chimie sont moins convenables dans ce cas, parce qu'il se forme du chlorure de fer, et que le produit contient alors du fer. Pour obtenir de petites quantités d'azoture de bore, on peut opérer dans du verre. On obtient une masse blanche, poreuse, infusible, que l'on broie en poudre fine, et que l'on fait bouillir pendant longtemps avec une grande quantité d'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique (1). L'azoture de bore se

(1) On emploie d'abord de l'eau pure qui, par une évaporation lente,

sépare sous forme d'une poudre blanche que l'on évapore par filtration, que l'on lave avec de l'eau chaude et que l'on filtre.

Si l'on a préparé l'azoture de bore dans un creuset de terre ou avec du borax qui n'a pas été purifié par plusieurs cristallisations successives, il est nécessaire de le faire digérer avec de l'acide chlorhydrique concentré, pour le débarrasser des matières étrangères, et même ainsi on ne réussit pas encore infailliblement à l'obtenir pur. Ainsi obtenu, l'azoture de bore forme une poudre parfaitement blanche, très-légère, qui, même sous un grossissement de 500 fois son volume, présente encore l'aspect d'une masse entièrement amorphe, granulée, d'un blanc laiteux. Frotté sur la peau, il présente de l'analogie avec le talc, et lui donne un grand poli. Il possède toutes les propriétés caractéristiques indiquées par Balmain; chauffé à l'extrémité d'un chalumeau, il donne une flamme brillante d'un blanc verdâtre; il développe une grande quantité d'ammoniaque par sa fusion avec l'hydrate de potasse, et résiste à l'action des acides concentrés et des alcalis : la calcination dans un courant d'hydrogène ou de chlore ne lui fait subir aucun changement. Dans un courant de vapeur d'eau, sous l'influence d'une température peu élevée, il se change complétement en ammoniaque et en acide borique. Comme ce dernier est entraîné en grande partie par la vapeur d'eau, celle-ci en se condensant donne une dissolution de borate d'ammoniaque.

En outre, j'ai encore observé les faits suivants :

L'azoture de bore, introduit dans un creuset de porcelaine entouré de poussière de charbon et placé dans un creuset de terre, soumis ensuite pendant une heure à la

---

laisse déposer du sel marin en octaèdres transparents bien déterminés. Par la chaleur, ces octaèdres deviennent d'un blanc de lait sans perdre leur forme ni leur éclat. Leur dissolution aqueuse regénère des cubes.

température de fusion du nickel, n'a subi aucune modification : il n'a donné aucun indice de fusion et n'a pas perdu d'azote.

Sous l'action d'un jet d'oxygène dirigé dans la flamme d'une lampe à alcool, il brûle promptement, avec une flamme faible d'un blanc verdâtre, en donnant naissance à de l'acide borique. Cependant on ne peut pas le porter à l'incandescence lorsqu'on le chauffe jusqu'au rouge vif dans un petit creuset de platine, dans l'intérieur duquel on dirige du gaz oxygène. L'azoture de bore ne donne pas de flamme dans ce cas, quoiqu'il soit généralement doué de la propriété remarquable de donner une flamme blanc-verdâtre, plus brillante que celle d'aucun autre corps, propriété qui n'apparaît que par son contact avec la partie extérieure d'une flamme, ce qui suppose toujours une oxydation, bien qu'elle soit quelquefois extrêmement lente. L'azoture de bore, calciné dans un courant de gaz chlore, m'a paru donner une lumière très-vive, qui ne se produisait plus lorsque l'azoture de bore contenait des matières étrangères.

L'azoture de bore possède la propriété tout à fait remarquable de réduire par la chaleur les oxydes métalliques facilement réductibles, sans qu'il se produise de phénomène d'incandescence, et de donner du bioxyde d'azote et de l'acide azoteux. Si, en effet, on le chauffe dans un tube de verre avec de l'oxyde de plomb, avec de l'oxyde de cuivre ou de l'oxyde de mercure, le tube se remplit d'épaisses vapeurs rutilantes,

Exposé à une température de 200 degrés en présence de l'eau dans un tube fermé, il forme de l'ammoniaque et de l'acide borique; la métamorphose ne s'effectue à cette température que très-lentement. Si on laisse l'action durer plusieurs heures, et si le tube ne fait pas explosion, le verre est attaqué profondément et changé en une substance blanche, opaline ; l'eau contient alors de la

potasse, de la silice, de l'acide borique et de l'ammoniaque libre.

L'acide sulfurique concentré, même à chaud, est sans action sur l'azoture de bore si ces deux corps restent peu de temps en présence; mais si l'action se prolonge, et si on chauffe l'acide jusqu'à son point d'ébullition, l'azoture de bore se change en ammoniaque et en acide borique. Si on le fait digérer avec de l'acide fluorhydrique fumant, il se décompose encore plus facilement, et il se forme une grande quantité de fluoborate d'ammoniaque.

La propriété la plus remarquable de l'azoture de bore est celle qu'il présente par la calcination avec le carbonate de potasse anhydre. Il se change ainsi en borate de potasse et en cyanate de potasse; il décompose par conséquent l'acide carbonique et le réduit à l'état de charbon, qui s'unit à l'azote et forme du cyanogène : cette formation certainement inattendue du cyanogène est d'accord avec l'observation de Berzelius, que le bore libre chauffé avec du carbonate de potasse s'oxyde aux dépens de l'acide carbonique et en réduit le charbon. 1 équivalent d'azoture de bore et 2 équivalents de carbonate de potasse ($BN + 2KOCO^2$) contiennent les mêmes éléments en même quantité que 1 équivalent de borate de potasse et 1 équivalent de cyanate de potasse ($KO, BO^3 + KO, C^2NO$). Cette décomposition curieuse se produit avec une grande facilité, même à une faible température dans un creuset de platine chauffé à la lampe à esprit-de-vin. Un mélange d'azoture de bore et de carbonate de potasse sec chauffé dans les rapports d'équivalents cités plus haut (3 : 17), fond facilement à une température à laquelle le carbonate de potasse ne fondrait pas lui-même, et se transforme en un liquide transparent qui, par le refroidissement, se prend en une masse blanche, cristalline. Cette masse est formée de parties égales de borate de potasse et de cyanate de potasse, et forme avec l'eau une dissolution claire. Ce cyanate de po-

tasse m'a servi à préparer de l'urée pure et cristallisée, et ensuite de l'acide cyanurique cristallisé.

Si l'on emploie de l'azoture de bore en excès, il se forme, en outre, beaucoup de cyanure de potassium, au moyen duquel j'ai pu produire du bleu de Prusse et de l'acide cyanhydrique.

L'azoture de bore, chauffé jusqu'au rouge vif, en présence de l'acide carbonique dans une capsule de porcelaine, ne se décompose pas. Pour ce qui concerne la preuve directe de la composition de l'azoture de bore, les analyses faites sur des substances provenant de préparations différentes ont donné des résultats très-différents, et m'ont amené à cette conclusion : que ce corps, quand il n'était pas préparé avec le plus grand soin, ne présentait pas une composition constante, et retenait des substances étrangères, et principalement de l'acide borique qu'il est très-difficile de lui enlever. Je ne me suis pas appesanti sur cette circonstance, parce qu'elle n'avait aucune utilité, et je n'ai indiqué que les essais qui avaient été faits avec une substance préparée avec soin, quoique par des moyens différents, et qui pouvaient donner des résultats comparables entre eux.

La facilité avec laquelle l'azoture de bore forme de l'ammoniaque sous l'influence des hydrates, rend la détermination de l'azote très-facile. Il se détermine, comme pour une substance organique, par la calcination avec un mélange d'hydrate de chaux et de soude auquel, pour le rendre plus fusible, on ajoute un peu plus d'hydrate de soude que d'habitude.

Quatre analyses, faites par M. le docteur Stadeler, avec des substances préparées par des moyens différents, ont donné 48,13, 49,63, 50,77 et 51,86 pour 100 d'azote. L'azoture de bore, employé à la dernière analyse qui a donné 51,36 pour 100 d'azote, a été traité par l'acide fluorhydrique : $0^{gr},269$ avaient donné $2^{gr},363$ de sel ammoniaco-platinique.

Pour la détermination directe du bore, il n'y avait qu'un moyen, l'oxydation à chaud par un poids déterminé d'azotate de plomb. Ce que le résidu de la fusion contient, outre l'oxyde de plomb, ne peut être que de l'acide borique. Cette méthode, dont on peut encore se servir dans beaucoup d'autres cas, est d'une exécution très-facile et très-rapide : elle donne, à mon avis, des résultats certains. Le sel que l'on emploie doit être parfaitement pur et réduit en poudre très-fine. Comme il se décompose facilement à une température peu élevée, il faut le sécher avec précaution. La fusion peut se faire dans un creuset de platine lorsqu'on emploie un grand excès de sel; si l'on en emploie trop peu, le plomb est réduit, et s'allie avec le platine. Le mélange de la substance à oxyder avec le sel s'opère dans le creuset au moyen d'un fil de platine d'une certaine épaisseur; il doit être fait avec beaucoup de soin. Comme le mélange se boursoufle assez fortement, il faut chauffer au commencement avec précaution : on chauffe enfin quelques instants jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille.

$0^{gr},180$ d'azoture de bore, traités par l'acide fluorhydrique, desséchés jusqu'à 150 degrés, fondus avec $6^{gr},068$ de nitrate de plomb, donnent 4,34 de résidu fondu. Si l'on retranche 4,088 d'oxyde de plomb contenu dans le sel, il reste 0,246 d'acide borique contenant 0,0768 de bore ou 42,66 pour 100 dans l'azoture de bore. Une seconde analyse a donné 42,23.

Cinq autres analyses, faites avec de l'azoture de bore provenant de trois préparations différentes, ont donné 41,93, 41,61, 40,88, 40,87, 40,38 pour 100 de bore.

Si l'on considère comme les plus exacts les nombres les plus élevés qu'on ait trouvés pour l'azote et le bore, on obtient, pour 100 parties :

Bore.	42,66
Azote.	51,36
Perte.	5,38

Cette perte ne peut être que de l'oxygène, et cet oxygène ne peut exister dans la combinaison que sous la forme d'acide borique ; car cette combinaison ne contenait, comme des recherches particulières me l'ont prouvé, ni chlore, ni sodium. Traduite en équivalents, cette composition en centièmes correspond à une combinaison de 1 équivalent d'acide borique avec 14 équivalents d'azoture de bore ($BO^3 + 14BN$) qui contiennent :

Bore.............	42,617
Azote...........	51,124
Oxygène..........	6,259

Une combinaison, dans un tel rapport, est invraisemblable. Il paraît bien plus vraisemblable d'admettre que l'acide borique, en quantité variable, contenu dans l'azoture de bore, est une conséquence des propriétés de ce dernier, de son état amorphe et tout à fait infusible ; que l'acide borique y existe à l'état de mélange, et qu'il est mécaniquement interposé entre les molécules dont il ne peut être séparé par des lavages au moyen des dissolvants ordinaires : c'est ainsi que du sucre mélangé avec de l'acide borique et calciné donne un charbon dont on ne peut pas retirer tout l'acide borique au moyen des dissolvants.

L'azoture de bore pur BN, privé d'acide borique, qui n'a pas encore été préparé, à moins que M. Balmain ne l'ait obtenu dans ses expériences, n'a pas encore été analysé jusqu'ici à cet état, et il devrait contenir, en 100 parties :

Bore.............	43,76
Azote...........	56,24

SUR LES VOLUMES ATOMIQUES DES CORPS;

PAR M. AVOGADRO.

(Mémoires de l'Académie des Sciences de Turin, t. VIII et XI, 2e série.)

EXTRAIT.

Dans mon premier Mémoire sur les volumes atomiques (1), j'ai cherché à établir que les volumes atomiques des corps simples à l'état solide représentés par les poids de leurs molécules ou atomes divisés par les densités des corps, dépendaient de leur qualité électrochimique, étant d'autant plus considérables que les corps étaient plus électro-positifs, ou moins électronégatifs; et cela, en prenant pour les molécules de ces corps, ou leurs atomes chimiques mêmes, tels qu'ils sont généralement reçus, ou, pour quelques-uns d'entre eux, des multiples ou des sous-multiples très-simples de ces atomes.

En comparant ensuite ces volumes atomiques avec les pouvoirs neutralisants, ou capacités de saturation acide ou alcaline, de ceux de ces corps dont je m'étais occupé sous ee point de vue, par de simples considérations chimiques, dans un Mémoire publié en 1835, et dont j'ai donné l'extrait dans ces *Annales* (avril 1836), et regardant les corps comme formant à cet égard une seule série continue dont la neutralité n'est qu'un point particulier, j'avais trouvé que les volumes chimiques des corps étaient entre eux prochainement comme les cubes de leurs *nombres affinitaires*, c'est-à-dire des nombres exprimant leur position dans cette série, ou les nombres affinitaires comme les racines cubiques des volumes atomiques. Cela m'avait permis de former un tableau de ces nombres affinitaires mêmes des différents corps simples, déduits de leurs volumes atomiques, en pre-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIV, page 330.

nant, pour plus de simplicité, pour les uns et les autres respectivement, le volume atomique et le nombre affinitaire de l'or, comme une des substances les plus connues.

Dans les deuxième et troisième Mémoires, dont je donne ici l'extrait, j'ai étendu ces considérations aux corps composés. J'y ai admis que le nombre affinitaire d'un corps composé devait résulter, par une simple règle d'alliage, des nombres affinitaires de ses composants, d'après la proportion pondérale par laquelle ils y entrent, et j'ai déterminé les divisions en 2, 4, etc., qu'on devait admettre dans l'atome composé pour satisfaire approximativement à cette condition; divisions analogues à celles par lesquelles, dans les combinaisons gazeuses, 1 atome du composé peut donner, comme on sait, 2, 4, etc., volumes de gaz. Mais le système de division étant une fois fixé pour chaque composé, on peut réciproquement, d'après les mêmes principes, en partant du nombre affinitaire du composé, déduit de son volume atomique donné par l'observation, déterminer le nombre affinitaire de l'un de ses composants, en supposant connus ceux des autres composants. J'ai tiré parti de cette circonstance dans mes deux Mémoires pour obtenir, par la combinaison, des équations fournies par les différents composés, soit entre elles, soit avec les nombres appartenant aux corps simples dans l'état isolé, différentes valeurs de nombre affinitaire d'un même corps simple; en en prenant la moyenne, j'en ai déduit ainsi, pour chaque corps, des déterminations qu'on doit regarder comme plus exactes que celles trouvées dans le premier Mémoire par la seule considération des corps simples isolés, par une loi qui ne peut être qu'approximative. Dans le deuxième Mémoire, j'avais fait concourir à cette détermination, pour quelques-uns des corps simples, les nombres affinitaires immédiatement déduits de leurs pouvoirs neutralisants établis dans mon Mémoire de 1835, d'après la connexion dont j'ai parlé ci-dessus entre ces pouvoirs et les nombres affinitaires. Dans

le troisième Mémoire, j'ai cru plus convenable de séparer entièrement les résultats de ces deux modes de recherche. J'ai déterminé ainsi les nombres affinitaires des différents corps simples, d'après leurs volumes atomiques, et ceux de leurs composés, d'une manière indépendante de toute considération chimique, et j'en ai déduit ensuite les pouvoirs neutralisants que ces mêmes corps devaient avoir, correspondants à ces nombres affinitaires. En comparant ces pouvoirs avec ceux que j'ai établis pour quelques-uns de ces corps dans mon Mémoire de 1835, j'ai pu vérifier jusqu'à quel point les résultats de ces deux modes de détermination s'accordaient entre eux.

Les nombres affinitaires que j'ai trouvés dans le troisième Mémoire par la considération des volumes atomiques pour les différents corps simples, en prenant toujours pour unité celui de l'or, m'ont présenté la série suivante:

Oxygène 0,307; fluor 0,354; chlore 0,806; brome 0,825; iode 0,851; carbone 0,871; bore 0,888; phosphore 0,950; argent 0,958; palladium 0,959; platine et iridium 0,962; rhodium 0,969; osmium 0,996; or 1,000; soufre 1,029; silicium 1,031; titane 1,062; manganèse 1,065; mercure 1,071; cadmium 1,079; arsenic 1,096; sélénium 1,101; cuivre et nickel 1,109; cobalt 1,117; antimoine 1,125; fer 1,129; azote 1,135; étain 1,150; chrome 1,154; bismuth 1,163; molybdène 1,173; uranium 1,174; tungstène 1,177; plomb 1,191; zinc 1,238; aluminium 1,286; calcium 1,292; potassium 1,306; barium 1,355; magnésium 1,359; strontium 1,376; sodium 1,380; hydrogène 3,010.

Les nombres de ce tableau diffèrent un peu, ainsi qu'on devait s'y attendre, pour celles de ces substances dont je m'étais déjà occupé dans le premier Mémoire, de ceux qui leur étaient assignés dans le tableau que j'en avais formé d'après la seule considération de leurs volumes atomiques, pris séparément pour chacune d'elles à l'état isolé.

En comparant ces nombres avec les pouvoirs neutrali-

sants que j'avais trouvés pour quelques-uns des corps auxquels ils se rapportent, dans mon Mémoire de 1835, j'ai pu déterminer le nombre affinitaire répondant au point de la neutralité. Ce nombre s'est trouvé être 0,878, en prenant toujours pour unité celui de l'or; peu différent de 0,866 que cette même comparaison m'avait donné dans le premier Mémoire, en partant des nombres affinitaires auxquels j'y avais été conduit.

J'ai été ainsi en état de déduire, par un calcul très-simple, du nombre affinitaire de chacune des substances comprises dans le tableau ci-dessus, le pouvoir neutralisant qui doit lui appartenir, acide ou basique, en prenant pour unité le pouvoir acide ou négatif de l'oxygène (1). J'ai trouvé ainsi pour les substances dont je m'étais occupé dans le Mémoire de 1835, des nombres assez peu différents de ceux que j'avais admis dans ce Mémoire-là par les considérations chimiques qui en faisaient l'objet, savoir : en désignant les pouvoirs acides ou acidifiques par le signe négatif, et les pouvoirs basiques ou alcalins par le signe positif, et en supposant le pouvoir neutralisant de l'oxygène égal à — 1, j'ai trouvé, pour le pouvoir de potassium, + 0,75, au lieu de

---

(1) Voici la formule pour ce calcul, déduite de nos principes. Soit *b* le nombre affinitaire d'une substance, en prenant pour unité celui de l'or; sa distance au point de la neutralité dans la série de ces nombres, d'après le nombre que nous avons trouvé pour ce dernier point, et en supposant d'abord, pour fixer les idées, que cette substance ait un nombre supérieur à celui-là, et doive posséder par conséquent un pouvoir neutralisant positif, sera dans la même unité $b - 0,878$, tandis que la distance de l'oxygène au même point, d'après le nombre affinitaire de l'oxygène, sera $0,878 - 0,307 = 0,571$. Or le rapport entre ces deux distances est ce qui constitue le pouvoir neutralisant de la substance en prenant pour unité celui de l'oxygène. En désignant donc par *a* ce pouvoir, on aura $a = \frac{b - 0,878}{0,571} = \frac{b}{0,571}$. Si le nombre *b* était inférieur à 0,878, cette valeur de *a* deviendrait négative, comme cela doit être pour représenter un pouvoir neutralisant négatif ou acide. Il n'y a qu'à substituer à *b* dans cette formule la valeur du nombre affinitaire de chaque substance, pour obtenir le pouvoir neutralisant correspondant.

+ 0,67 que m'avaient donné les considérations chimiques; pour le chlore, — 0,13 au lieu de — 0,15; pour le carbone, — 0,01 au lieu de + 0,06; pour l'azote, + 0,45 au lieu de + 0,47; pour le soufre, + 0,26 au lieu de + 0,22; pour l'hydrogène, 3,7 au lieu de 3,9. L'accord est, comme on voit, aussi satisfaisant qu'on pouvait l'espérer de deux modes de détermination si différents.

J'ai indiqué de même, dans mon Mémoire, les pouvoirs neutralisants positifs ou négatifs qui se déduisent des nombres affinitaires pour les autres substances comprises dans le tableau ci-dessus, et dont je n'avais point donné de détermination directe dans mon Mémoire de 1835; et l'on voit que ces nombres deviennent réellement ainsi la base de tous les rapports chimiques qui existent entre les différents corps, et méritent bien le nom de *nombres affinitaires* par lequel je les ai désignés.

Ces mêmes nombres nous donnent d'ailleurs, en en formant le cube, selon mes principes, les volumes atomiques que les différents corps devraient présenter à l'état solide, en prenant pour unité celui de l'or, abstraction faite des circonstances particulières d'agrégation qui peuvent modifier plus ou moins, pour chaque corps, l'influence principale de la qualité électrochimique sur sa densité, et par là sur son volume atomique.

Au reste, on conçoit que les nombres affinitaires mêmes, auxquels j'ai été conduit dans ce Mémoire, ne sont encore qu'approximatifs, et qu'on en trouverait des valeurs un peu différentes en faisant concourir à leur détermination un plus grand nombre de composés, en sorte que l'ordre même en pourrait être un peu changé entre les corps les plus voisins l'un de l'autre dans la série. C'est aux recherches ultérieures des chimistes et des physiciens sur cet objet à les rendre plus exacts, et à établir un parfait accord entre les résultats donnés par les deux considérations des volumes atomiques et des rapports chimiques entre les corps.

RECHERCHES

Sur une nouvelle série de corps organiques renfermant des métaux et du phosphore;

PAR M. E. FRANKLAND.

TRADUIT PAR M. SAINT-EVRE.

Depuis mes recherches sur l'action réciproque du zinc et de l'iodure d'éthyle, j'ai examiné le genre de décomposition que le même métal fait subir à la combinaison correspondante de la série méthylique; il se dégage du méthyle, et on obtient un résidu blanc cristallin. Cette dernière substance décompose l'eau en produisant une flamme brillante, et développant de l'hydrogène carboné. En distillant la matière dans un appareil rempli d'hydrogène sec, il se condense dans le récipient un liquide incolore transparent, d'une odeur nauséabonde, spontanément inflammable au contact de l'air ou de l'oxygène, brûlant avec une flamme brillante d'un bleu verdâtre, et répandant d'épais nuages d'oxyde de zinc.

La vapeur de ce corps mêlée à du méthyle ou à de l'hydrogène bicarboné, n'est plus spontanément inflammable. Mais quand on la fait brûler, elle dépose sur des surfaces froides une croûte noirâtre de zinc métallique, entourée d'un anneau d'oxyde. Cette vapeur est vénéneuse à un haut degré, et reproduit après son inhalation tous les symptômes de l'empoisonnement par le zinc. Ce corps décompose l'eau avec autant d'énergie que le potassium; un petit tube qui en contient quelques gouttes, se trouve subitement porté au rouge-blanc sous l'eau. Les produits de décomposition sont de l'oxyde de zinc et 2 équivalents d'hydrogène carboné. On a en effet :

$$C^2H^3Zn + HO = ZnO + 2(CH^2).$$

L'analyse confirme pleinement cette manière de voir. Je propose en conséquence de lui donner le nom de *zinc méthyle*. Il est très-probable que ce corps joue le rôle d'un radical. Il se combine directement au chlore, à l'iode, à l'oxygène. Mais mes expériences à cet égard ne me paraissent pas encore suffisamment décisives.

En décomposant l'iodure d'éthyle par le zinc, on obtient une combinaison correspondante. Ce corps, qu'on peut nommer *zinc éthyle* par analogie, est moins volatil et possède des affinités moins énergiques. En présence de l'eau, il donne de l'oxyde de zinc et du méthyle :

$$C^4 H^5 Zn + HO = ZnO + 2(C^2 H^3).$$

L'existence de ce corps explique d'une manière satisfaisante l'action de l'eau sur la matière cristalline formée par la décomposition de l'iodure d'éthyle au moyen du zinc, aussi bien que l'action réciproque de ces deux corps en présence de l'eau ou de l'alcool. En présence de l'éther, au contraire, il n'y a guère de doute que le zinc méthyle ne se dissolve dans l'éther anhydre sans décomposition, et ne se décompose au contact de l'eau en oxyde de zinc et 2 volumes de méthyle, ce qui prouve que la présence du méthyle dans les produits gazeux de décomposition n'est pas due à la décomposition des éléments de l'eau renfermés dans l'éther, comme je l'avais cru dans mon premier travail.

Il est donc fort probable qu'en décomposant l'iodure d'éthyle par l'arsenic et l'étain, ces métaux se combinent avec l'éthyle, en produisant des composés analogues au cacodyle. Avec l'arsenic on a un produit d'une odeur insupportable, et qui rappelle celle du cacodyle. Si l'on employait l'iodure de méthyle, on aurait sans doute le cacodyle lui-même. J'ai ainsi constaté que les iodures de méthyle et d'éthyle étaient décomposés en présence du

phosphore, et comme il ne se développe pas de gaz, il est possible qu'il se forme une série de bases phosphorées analogues à celles de Paul Thenard :

$$C^6 H^9 Ph = (C^2 H^3)^3 Ph.$$

On aurait donc le tableau suivant, dans lequel les bases déjà connues sont marquées d'un astérisque.

[illegible]s.	MÉTHYLE.	ÉTHYLE.	BUTYRILE.	VALYLE.	AMYLE.	PHÉNYLE.
[illegible]H	$Zn\,C^2 H^3$ *	$Zn\,C^4 H^5$ *	$Zn\,C^6 H^7$	$Zn\,C^8 H^9$	$Zn\,C^{10} H^{11}$	$Zn\,C^{12} H^5$
[illegible]H³	$As(C^2 H^3)^2$	$As(C^4 H^5)^2$ *	$As(C^6 H^7)^2$	$As(C^8 H^9)^2$	$As(C^{10} H^{11})^2$	$As(C^{12} H^5)^2$
[illegible]H³ *	$Sb(C^2 H^3)^3$	$Sb(C^4 H^5)^3$	$Sb(C^6 H^7)^3$	$Sb(C^8 H^9)^3$	$Sb(C^{10} H^{11})^3$	$Sb(C^{12} H^5)^3$
[illegible]H³ *	$Ph(C^2 H^3)^3$	$Ph(C^4 H^5)^3$	$Ph(C^6 H^7)^3$	$Ph(C^8 H^9)^3$	$Ph(C^{10} H^{11})^3$	$Ph(C^{12} H^5)^3$

En vue d'obtenir ces différents corps, j'ai fait quelques expériences qui semblent promettre d'heureux résultats. Ce sera le sujet d'une prochaine communication aussitôt que j'aurai pu surmonter les difficultés que comportent de semblables recherches.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AVRIL 1850.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
1	749,84	+10,7		747,15	+16,2		745,34	+16,5		742,82	+13,0		+17,4	+ 4,9	Couvert............	S. S. E.
2	740,39	+11,2		739,97	+12,9		739,05	+15,2		741,50	+ 9,2		+15,8	+10,3	Couvert; pluie........	S.
3	746,40	+13,5		747,25	+14,8		746,88	+16,4		745,25	+13,0		+16,9	+ 8,2	Couvert....	S. S O. fort.
4	742,05	+15,3		742,58	+16,8		742,70	+17,0		747,12	+12,5		+17,8	+11,6	Couvert..............	S. O. tr.-fort.
5	753,82	+12,5		755,04	+13,7		755,52	+14,7		757,40	+ 9,2		+15,0	+10,4	Très-nuageux.	O. fort.
6	753,26	+ 7,7		752,42	+14,0		752,20	+16,7		753,26	+10,8		+16,9	+ 5,1	Très-nuageux	S. S.E.
7	752,76	+11,6		751,56	+18,0		749,98	+20,0		747,92	+14,0		+20,5	+ 6,8	Ciel vaporeux	S. S. E.
8	745,18	+13,6		743,95	+18,6		742,80	+20,5		743,17	+14,2		+20,6	+11,0	Très-nuageux.	S. S. E.
9	746,58	+11,0		746,63	+15,2		746,37	+15,6		747,94	+ 9,1		+17,0	+ 9,8	Couvert.	S. O.
10	745,78	+11,5		744,31	+14,4		742,76	+14,4		742,87	+ 9,0		+15,3	+ 4,8	Nuageux..............	S. S. E.
11	744,34	+12,4		743,92	+15,0		744,00	+14,6		746,12	+ 8,2		+16,0	+ 7,9	Couvert..............	S. O.
12	748,93	+10,4		749,91	+13,5		749,22	+14,2		752,37	+10,3		+14,3	+ 7,0	Couvert.	S. S. E.
13	755,67	+ 9,6		756,08	+13,2		755,71	+14,6		755,27	+11,0		+15,1	+ 9,1	Très-nuageux....	O. N. O.
14	754,41	+10,3		755,13	+10,3		754,96	+11,3		753,67	+10,0		+12,1	+ 7,5	Couvert..............	O. N. O.
15	748,24	+ 9,8		746,83	+12,9		745,28	+16,5		744,75	+12,0		+16,8	+ 8,5	Couvert..............	S. S. O
16	744,71	+12,0		744,40	+15,0		744,11	+11,6		745,14	+10,4		+16,5	+ 9,1	Nuageux..............	S. S. O fort.
17	749,78	+12,5		750,67	+13,9		750,71	+14,8		752,33	+10,0		+15,2	+ 9,9	Quelques éclaircies..	O.
18	756,33	+ 9,9		757,28	+13,4		757,99	+15,0		761,06	+10,0		+15,5	+ 9,2	Quelques éclaircies...	O.
19	762,89	+13,6		761,97	+17,4		760,82	+17,6		758,71	+13,0		+18,7	+ 4,8	Nuages................	S.
20	751,41	+12,2		751,01	+15,6		750,12	+15,6		748,50	+ 9,0		+16,6	+11,6	Très-nuageux.........	O.
21	745,70	+11,2		746,61	+11,5		747,55	+11,7		751,58	+ 9,8		+13,8	+ 8,2	Quelques éclaircies..	N. N. E.
22	754,95	+11,0		754,83	+12,5		754,55	+10,5		756,48	+ 8,0		+14,0	+ 6,0	Très-nuageux.........	O.
23	757,03	+10,7		756,65	+12,3		755,85	+14,0		755,14	+10,1		+14,3	+ 4,8	Nuageux.....	S.
24	758,33	+10,0		759,23	+ 9,9		759,47	+11,4		761,81	+ 7,0		+11,9	+ 4,7	Couvert..............	O. N. O.
25	760,96	+10,5		759,39	+12,3		757,56	+12,9		755,78	+ 6,9		+13,8	+ 2,3	Nuageux..............	S. S. E.
26	754,47	+ 9,0		754,41	+11,7		753,52	+14,0		754,12	+12,0		+14,9	+ 6,1	Quelques éclaircies..	E. N E. fort.
27	755,53	+ 9,8		755,71	+11,0		755,09	+13,0		756,69	+ 8,0		+13,7	+ 8,9	Quelques éclaircies..	E. N. E. fort.
28	758,40	+ 9,0		758,51	+10,8		758,45	+11,9		759,54	+ 8,0		+12,1	+ 5,5	Quelques éclaircies .	N. E. fort.
29	761,70	+ 8,9		761,39	+10,2		760,92	+11,0		761 45	+ 6,3		+11,6	+ 3,4	Très-nuageux.........	N. E.
30	759,94	+ 7,8		759,00	+10,8		757,58	+12,7		757,82	+ 8,2		+12,8	+ 3,5	Beau, quelq. nuages..	E. N. E.
1	747,61	+11,9		747,09	+ 15,5		746,36	+17,7		746,92	+11,4		+17,3	+ 8,3	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	751,67	+11,3		751,72	+14,0		751,29	+14,6		751,79	+10,4		+15,7	+ 8,5	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5,696
3	756,70	+ 9,8		756,57	+11,3		756,05	+12,3		757,04	+ 8,4		+13,3	+ 5,3	... Moy. du 21 au 31	Terr. 5,127
	751,99	+11,0		751,79	+13,6		751,23	+14,9		751,92	+10,1		+15,4	+ 7,4	. . Moyenne du mois......	+ 11°,4

NOTE

Sur les images multiples d'un objet placé entre deux miroirs plans inclinés l'un sur l'autre;

PAR M. A. BERTIN.

Le problème des miroirs inclinés est traité dans la plupart des ouvrages de physique, mais on peut dire qu'il n'est résolu dans aucun d'eux. Lorsque l'angle des miroirs est la $n^{ième}$ partie de la circonférence, tous les auteurs s'accordent à dire que le nombre des images, y compris l'objet, est égal à n, tandis qu'il peut être $n + 1$. Si quelques-uns d'entre eux considèrent le cas général où l'angle des miroirs n'est pas une partie aliquote de la circonférence, se laissant égarer par une construction géométrique qui n'a plus aucun rapport avec le phénomène physique, ils prétendent que le nombre des images doit être infini : seulement, comme ce nombre est en réalité dans chaque expérience bien déterminé, ils sont obligés d'expliquer ce désaccord, et ils le font par des raisons que la réflexion ne permet pas d'admettre. Toutes ces imperfections tiennent, sans doute, au peu d'importance qu'on attache à ce problème; mais, cependant, puisqu'il est traité dans tous les cours de physique, j'ai cru qu'il ne serait pas tout à fait sans intérêt d'en faire connaître une solution très-simple. Tel est l'objet de cette Note.

Quand un corps est entre deux miroirs inclinés, il donne dans chacun d'eux une image qui, placée *derrière* celui-ci, est, au contraire, *devant* l'autre, et, par conséquent, est pour lui comme un véritable objet. Il en résulte dans ce second miroir une deuxième image, qui peut en donner une troisième dans le premier, et ainsi de suite; mais ces images, s'éloignant de plus en plus de l'objet, finiront par tomber dans l'angle opposé aux miroirs, et, par conséquent, derrière chacun d'eux : elles deviendront alors *improductives*,

c'est-à-dire incapables d'en donner d'autres. Cette simple remarque fait voir tout de suite que le nombre des images est nécessairement limité, quel que soit l'angle des miroirs.

Désignons cet angle par 2α; il est, en général, contenu n fois dans la circonférence avec un reste 2β, de telle sorte que la demi-circonférence $\pi = n\alpha + \beta$. Nous supposerons les deux miroirs placés verticalement sur une feuille de papier horizontale, qui sera celle de nos figures. L'angle des deux miroirs y est désigné par PCQ; l'angle opposé au sommet, celui qui contient toutes les images improductives, par P'CQ'.

Chaque miroir faisant son image dans l'autre, l'ensemble de toutes ces images partagera le plan en un certain nombre de secteurs, nécessairement en nombre pair, et qui se tracent immédiatement en portant derrière chaque miroir l'arc 2α autant de fois qu'il peut être contenu dans la demi-circonférence. Ces images sont représentées dans nos figures par des lignes pleines, terminées par des lettres rappelant le miroir qu'elles représentent, affectées d'un indice qui fait connaître le rang de l'image.

Un point quelconque, placé entre les deux miroirs, donnera, dans le miroir P, une série d'images représentées par $p_1, p_2, p_3, \ldots$, toutes placées sur la demi-circonférence PQ'P', dont le centre est C. De même, les images dans le miroir Q, que nous désignerons par $q_1, q_2, q_3, \ldots$, seront toutes placées sur la demi-circonférence QP'Q' : q_3 est l'image de p_2, p_2 celle de q_1, etc. Quand nous considérerons plusieurs points entre les deux miroirs, nous les placerons sur des cercles différents, afin que leurs images ne soient pas confondues.

Il est un de ces points dont on peut trouver immédiatement les images successives, c'est le milieu M de l'arc PQ; car, si l'on porte derrière chaque miroir l'arc $MP = MQ = \alpha$ autant de fois qu'il peut être contenu dans la demi-circonférence, c'est-à-dire n fois, les points d'ordre pair 2, 4, 6,...

détermineront, comme nous l'avons vu, les images des miroirs, tandis que les points d'ordre impair 1, 3, 5, 7,... seront les images du point M. Il y aura donc, sauf les superpositions :

1°. Si n est pair :

$\frac{n}{2}$ images des miroirs derrière chacun d'eux, ce qui donne en tout n images de ces miroirs, ou $n+2$ en les comptant eux-mêmes;

$\frac{n}{2}$ images du point M derrière chaque miroir, et, par conséquent, en tout n images de ce point, ou $n+1$ en le comptant lui-même.

2°. Si n est impair :

$\frac{n-1}{2}$ images des miroirs derrière chacun d'eux, ce qui fait un total de $n+1$ images des miroirs, ceux-ci compris;

$\frac{n+1}{2}$ images du point M derrière chaque miroir, et, par conséquent, en totalité $n+2$ images de ce point, lui compris.

Adoptons, pour nous conformer à l'usage, la notation qui compte l'objet pour une image, et examinons rapidement les deux cas que nous venons de signaler.

Premier cas. — n est pair, par exemple $n=6$, *fig.* 1 et 2, *Pl. II.*

1°. $\pi = 6\alpha + 6$, *fig.* 1. La construction générale nous donne, dans ce cas, huit images des miroirs; elles forment huit secteurs, dont les deux derniers, P_3CQ_2 et P_2CQ_3, se superposant en partie, donnent, sur chaque prolongement des miroirs, un secteur d'arc Q_2Q_3 ou P_2P_3 égal à $2 6$, et entre ces deux-ci un secteur P_3CQ_3 qui sous-tend un arc égal à $2(\alpha - 6)$.

Nous trouvons de même sept images de la bissectrice CM. Les deux dernières, p_3 et q_3, sont à une distance de CM' égale

à ϵ, et, par conséquent, elles interceptent entre elles un arc égal à 2ϵ.

Enfin, si l'on prolonge CP_3 en R, on a un point dont la distance à Q est encore égale à ϵ, dont les images seront distantes de celles de Q du même arc ϵ, et dont, par conséquent, l'image q''_3 tombera sur le prolongement du miroir P, et sera improductive. Il en sera à plus forte raison de même de tout point A situé au delà de R par rapport à Q, tandis qu'un point B, placé dans l'angle RCQ, aura son image q_3 située encore devant le miroir P, et produisant dans celui-ci une image p_4.

Ainsi donc nous aurons :

8 ou $n+2$ images des miroirs;
7 ou $n+1$ images de la bissectrice CM;
7 ou $n+1$ images de tout point A compris entre R et M;
8 ou $n+2$ images de tout point B compris entre R et Q.

2°. $\pi = 6\alpha$, *fig.* 2. Supposons maintenant que l'angle PCQ soit ouvert jusqu'à ce qu'on ait fait disparaître l'angle ϵ; on voit tout de suite ce qui va arriver :

Les images P_2 et P_3 du miroir P, dont la distance est égale à 2ϵ, se rapprocheront et finiront par se confondre; il en sera de même de Q_2 et Q_3, de sorte qu'on n'apercevra plus que n images des miroirs.

Les deux dernières images de la bissectrice p_3 et q_3, dont la distance est égale à 2ϵ, se confondront également, ce qui réduira encore à n les images de cette ligne.

Le point B disparaîtra, puisqu'il est compris dans l'angle RCQ, qui devient nul.

Quant au point A, il suffit, pour voir ce que deviennent ses images, de remarquer la position des trois dernières q'_2, q'_3, p'_3 : q'_2 et q'_3 sont distantes de CQ_2 d'un arc égal à qA, et c'est aussi la distance de p'_3 par rapport à CQ_3; de sorte que la superposition de Q_2 sur Q_3 amènera celle de p'_3 sur

q'_3, ce qui réduira encore à n le nombre des images du point A.

Ainsi, quand l'angle des miroirs est un sous-multiple pair de la circonférence, il y a bien en réalité $n+1$ images de l'objet, mais la superposition des deux dernières réduit toujours ce nombre à n.

Deuxième cas. — n est impair, par exemple $n=7$, *fig.* 3 et 4.

1°. $\pi = 7\alpha + 6$, *fig.* 3. Nous trouvons encore huit images des miroirs; elles forment huit secteurs, dont sept sont égaux entre eux, tandis que le huitième, $P_3 CQ_3$, ne sous-tend qu'un arc égal à $2\,6$.

La construction générale nous donne de même neuf images de la bissectrice CM. Les images p_3 et q_4 sont symétriques ou conjuguées par rapport au miroir Q, dont elles sont distantes chacune de l'arc 6. On en peut dire autant de q_3 et p_4 par rapport au miroir P.

Si l'on prolonge CQ_3 en R, on a un point dont la distance à M est encore égale à 6, dont les images seront distantes de celles de M du même arc 6, et dont, par conséquent, l'image p''_3 tombera sur le prolongement du miroir Q, et sera improductive. Il en sera à plus forte raison de même de tout point B placé au delà de R par rapport à M, tandis qu'un point A, situé dans l'angle RCM, aura son image p_3 placée encore en avant du miroir Q, et produisant dans celui-ci une image q_4.

Ainsi, en résumé, nous aurons :

8 ou $n+1$ images des miroirs;
9 ou $n+2$ images de la bissectrice CM;
9 ou $n+2$ images de tout point A compris entre R et M;
8 ou $n+1$ images de tout point B compris entre R et Q.

2°. $\pi = 7\alpha$, *fig.* 4. Supposons maintenant que l'angle PCQ soit ouvert jusqu'à ce qu'on ait fait disparaître le reste 6.

Les deux images des miroirs P_3 et Q_3, dont la distance est égale à 2ϵ, se rapprocheront et finiront par se confondre quand ϵ sera nul; de sorte qu'on n'apercevra plus que n images des miroirs.

Les images p_3 et q_4 de la bissectrice, dont la distance au miroir Q est égale à ϵ, se rapprocheront de ce miroir, et finiront par venir se placer sur son prolongement; mais alors l'image q_4 sera invisible, car elle ne pourrait être aperçue que par un œil placé dans le plan même du miroir Q. La même remarque est applicable à l'image p_4 par rapport au miroir P, de sorte que le nombre des images de la bissectrice sera aussi réduit à n.

Le point A disparaîtra avec l'angle MCR égal à ϵ.

Quant au point B, la superposition de P_3 sur Q_3 n'amène celle d'aucune de ses images. Elles restent toujours au nombre de $n+1$, disposées par couples de deux images symétriques par rapport à celles du miroir Q. Les deux dernières, q'_3 et p'_4, sont distantes d'une quantité égale au double de la distance du point B à la bissectrice CM, et ne peuvent se confondre que quand le point B est sur la bissectrice.

En résumé :

1°. Quand l'angle des miroirs est une fraction aliquote de la circonférence, la $n^{ième}$ partie de quatre angles droits, le nombre des images y compris l'objet est en général égal à $n+1$; mais ce nombre se réduit à n dans deux cas : 1° quand n est pair; 2° quand l'objet est placé sur la bissectrice de l'angle des miroirs.

2°. Quand l'angle des miroirs est contenu n fois dans la circonférence avec un reste, ou qu'il est compris entre la $n^{ième}$ et la $(n+1)^{ième}$ partie de quatre angles droits, le nombre des images est au moins de $n+1$; et il peut être de $n+2$ pour une position convenable du point lumineux.

MÉMOIRE SUR LA RÉFLEXION A LA SURFACE DES CORPS TRANSPARENTS;

Par M. J. JAMIN.

De tous les problèmes d'optique, celui qui paraît aujourd'hui le mieux résolu est sans contredit celui de la réflexion : les phénomènes, toujours conformes aux formules mathématiques, ont été si souvent prévus par elles, que de nouvelles expériences sur cette matière paraîtraient superflues, si quelques objections graves qu'on me permettra de reproduire ne laissaient quelque doute dans l'esprit.

Les formules données par Fresnel pour calculer les intensités de la lumière réfléchie, supposent, comme il le dit lui-même, que « les périodes de vibration des ondes incidente et réfléchie coïncident à la surface de séparation des deux milieux. » Si ce principe est vrai, toute vérification ultérieure est inutile; mais s'il n'était qu'une hypothèse sans réalité, si la phase des faisceaux était altérée par la réflexion, les formules s'écrouleraient avec les conséquences qui en ont été déduites. C'est donc sur ce point que l'expérience doit être appelée à prononcer; or elle ne confirme pas toujours la supposition. On sait, en effet, par les expériences de M. Airy, que le diamant et en général les substances qui, sans cesser d'être transparentes, possèdent un indice de réfraction très-grand, transforment la polarisation rectiligne du faisceau incident en une polarisation elliptique, c'est-à-dire modifient la phase des rayons réfléchis; l'hypothèse de Fresnel, en supposant qu'elle soit vraie pour le verre, ne peut donc être considérée que comme un cas particulier d'un principe plus général qu'il est nécessaire de chercher.

A défaut d'observations précises destinées à démontrer ou à détruire cette base de la théorie, les physiciens ont

exécuté des expériences pour en vérifier les conséquences. M. Arago a mesuré les intensités de la lumière réfléchie par le verre, mais il n'a pas malheureusement publié ses résultats. Seebeck a vérifié avec des précautions minutieuses la loi de M. Brewster sur l'angle de polarisation, mais ses travaux portent sur un fait que Fresnel connaissait, qui était une condition de ses formules sans en être une démonstration. Enfin, M. Brewster a mesuré les azimuts des rayons réfléchis, mais ses mesures ne vérifient la théorie qu'avec des étendues d'erreurs assez grandes pour justifier également bien des expressions algébriques notablement différentes. Il y a plus, elles autorisent une objection grave; car quelques-unes portent sur le diamant, qui s'écarte manifestement des cas où Fresnel s'est placé, et les concordances ne sont pas moins complètes que pour le verre ou pour l'eau: et puisqu'elles sont inhabiles à manifester les lois particulières de la réflexion du diamant et qu'elles accusent pour ce corps une vérification illusoire, elles ne peuvent être considérées comme une démonstration suffisante des formules, pour les cas où elles sont supposées vraies.

Outre ces raisons, j'avais, pour reprendre la question de la réflexion, des motifs légitimes. Puisqu'il est généralement admis que les corps se partagent en deux classes, la première renfermant les corps très-réfringents à polarisation incomplète, la seconde les substances de moyenne ou petite réfringence à polarisation complète, il était important de trouver, par des expériences décisives, la limite entre ces deux catégories, et de rechercher comment se fait le passage entre l'une et l'autre. Il fallait enfin chercher les lois de la polarisation elliptique du diamant, et voir si elles sont représentées par les formules de M. Cauchy, formules qui, malgré leur simplicité, sont restées sans examen expérimental. On verra bientôt l'utilité de ce programme, et la nécessité de cette revue.

§ I. — *De la nature des modifications imprimées à la lumière par la réflexion.*

On est forcé de reconnaître que les expériences de polarisation n'ont pas atteint encore un grand degré de précision; cela tient à la fois à l'imperfection des instruments polarisants, à la difficulté qu'on rencontre pour fixer les azimuts, et au mauvais emploi de la lumière.

On polarise ordinairement la lumière en la réfléchissant sur une glace plane, c'est le plus imparfait de tous les procédés; outre qu'il se prête difficilement aux conditions de commodité des expériences, il est théoriquement inexact, comme je le démontrerai bientôt: je ne pouvais d'ailleurs étudier les lois de la réflexion avec un rayon de lumière déjà réfléchi; c'eût été faire une pétition de principes.

Les rhomboèdres de spath assez longs pour séparer les deux images, dont l'une est éteinte par un diaphragme, sont sans contredit les meilleurs instruments que l'on puisse employer; mais la difficulté qu'on éprouve à se les procurer, contraint les physiciens à se servir de prismes de Nichol, qui présentent à peu près les mêmes avantages, mêlés à quelques inconvénients. Ils dévient quelquefois la lumière, mais cela tient à une mauvaise construction; ils donnent lieu à des réflexions intérieures, qui partagent le champ de vision en plages, dont les unes polarisent exactement, les autres imparfaitement la lumière: on évite ces imperfections en les choisissant de forte dimension et les garnissant de diaphragmes étroits; enfin ils ne polarisent bien que les rayons parallèles à leur direction, et c'est une condition qu'on peut toujours réaliser. Avec ces précautions, trop souvent négligées, ils satisfont à toutes les conditions de précision que l'on peut désirer.

C'est presque toujours avec la lumière des nuées que l'on exécute les expériences. On ne saurait trop s'élever contre cet usage que rien ne justifie, et qui conduit for-

cément à des erreurs graves. Quand on cherche, en effet, l'azimut de polarisation d'un rayon, on le reçoit sur un prisme analyseur, et l'on cherche la direction de la section principale, pour laquelle une des deux images est éteinte; l'expérience montre alors que cette condition est sensiblement réalisée pour une série d'angles embrassant un arc d'autant plus grand que la lumière est moins intense. On est alors obligé de noter les limites de l'extinction apparente et de prendre des moyennes entre des résultats qui comprennent quelquefois plusieurs degrés; de là une incertitude déplorable et une fatigue très-grande pour l'œil, dont la sensibilité s'altère rapidement.

A la vérité, quelques physiciens ont proposé, pour augmenter la précision de ces mesures, des appareils secondaires, parmi lesquels on peut citer le quartz à deux rotations de M. Soleil, qui conserve la même teinte dans ses deux parties, ou prend des couleurs différentes suivant que l'axe du prisme analyseur est parallèle ou non au plan de polarisation. Cet appareil atteint une remarquable précision par un choix convenable de l'épaisseur des quartz; mais la nécessité dans laquelle il place l'expérimentateur d'opérer sur la lumière blanche, le rend impropre à manifester les accidents de dispersion qui accompagnent tous les phénomènes, et complique les résultats d'erreurs qui sont la conséquence inévitable de cette dispersion, erreurs graves si elle est grande.

On peut, au contraire, introduire dans ces recherches un genre de perfectionnement moins dangereux, qui ne complique ni les expériences ni les appareils, et qui consiste dans l'emploi de la lumière solaire polarisée et analysée par des prismes de Nichol, et reçue directement dans l'œil.

Je fixe au moyen d'un héliostat un faisceau solaire horizontal que je reçois dans une chambre obscure sur un premier prisme de Nichol; les rayons satisfaisant à la condition

du parallélisme s'y polarisent complétement, et sont reçus sur un second prisme pareil, au moyen duquel on les éteint. Tant que ce prisme diffère peu de l'azimut d'extinction, l'on peut sans inconvénient recevoir le faisceau transmis; mais si on l'éloigne à droite ou à gauche de 3 à 4 degrés, l'intensité de la lumière n'est plus supportable. On conçoit dès lors que l'azimut d'extinction ne pourra se confondre avec aucun azimut voisin; la sensibilité de la méthode est même telle, que l'extinction n'est pas complète dans toute l'étendue du champ de vision à la fois, et c'est quand elle est la plus grande au milieu que l'azimut est atteint. Plusieurs personnes qui ont bien voulu faire avec moi des expériences comparatives, commettaient des erreurs de plusieurs degrés avec la lumière faible des nuées, mais jamais ces erreurs n'étaient appréciables quand on employait le faisceau solaire.

Outre l'avantage de réduire considérablement la double erreur commise en mesurant les azimuts des rayons incidents et réfléchis, on trouve dans l'emploi de la lumière solaire un moyen de constater des lois importantes, en opposition avec les idées admises.

1°. J'ai fait réfléchir sur un grand nombre de substances bien polies, un rayon de lumière polarisée dans les azimuts principaux, après l'avoir éteint par une direction convenable du prisme analyseur; il resta absolument éteint après la réflexion, et, par conséquent, n'avait pas cessé d'être entièrement polarisé dans le même plan. Quand le plan de polarisation incidente était quelconque, et que la réflexion se faisait sous des inclinaisons très-différentes de celle de la polarisation, l'azimut était changé, mais le rayon ne perdait pas la propriété de s'éteindre entièrement en traversant l'analyseur. Ces expériences nous apprennent que les réflexions se font sans diffusion sensible.

2°. D'après les lois connues de la polarisation, un rayon incident polarisé perpendiculairement au plan d'incidence

devrait cesser de se réfléchir pour une incidence déterminée; cependant cette condition n'est jamais satisfaite, il atteint une intensité minima, mais toujours très-appréciable.

3°. On peut chercher l'angle de polarisation par la condition qu'un rayon naturel soit complétement polarisé dans le plan d'incidence; mais ici encore j'ai reconnu que cette condition n'était jamais réalisée, et qu'au lieu d'une incidence de polarisation complète, on constatait un angle de polarisation maxima.

4°. Si la lumière incidente est polarisée dans un azimut voisin de 90 degrés, elle cesse d'être polarisée après la réflexion, et si l'azimut primitif est convenablement choisi, la dépolarisation peut être complète sous l'incidence de polarisation maxima, puis elle est de moins en moins apparente quand on augmente ou qu'on diminue l'inclinaison.

5°. Quand on diminue l'intensité du rayon incident, la sensibilité de l'œil décroît, on ne peut plus reconnaître si la polarisation est incomplète, et les apparences sont les mêmes que si elle était complète après la réflexion.

En se rappelant que les prismes employés polarisent parfaitement la lumière, que la dépolarisation ne se produit que dans des circonstances particulières, on ne pourra attribuer ces faits, ni à l'imperfection des appareils, ni à la diffusion de la lumière; il faudra conclure que les substances transparentes polarisent incomplétement la lumière. L'analogie de ces résultats avec ceux que nous offrent les métaux permettait de prévoir que tous les corps polarisent elliptiquement la lumière, et pour le démontrer, il n'est besoin que de l'expérience simple que je vais décrire.

Choisissons une lame mince de chaux sulfatée avec l'épaisseur qui donne la teinte gris de lin intermédiaire entre le violet et le bleu, teinte qui s'altère si rapidement quand on fait traverser la lame par deux vibrations rectangulaires dont les phases diffèrent. Plaçons l'axe parallèlement au plan d'incidence dans le faisceau réfléchi, et polarisons

le faisceau solaire incident dans un azimut voisin de 90 degrés. Si la réflexion sur la surface polie ne fait que changer les amplitudes des composantes de l'onde réfléchie sans déplacer les nœuds des vibrations, la teinte de la lame mince, sans varier dans sa composition, ne fera que changer d'azimut. Mais si cette teinte éprouve des modifications dans sa nature, on en conclura avec certitude, qu'à la différence de marche communiquée par la lame mince aux deux rayons polarisés dans les plans principaux, s'ajoute une autre différence produite par la réflexion. L'expérience répond nettement à cette alternative; depuis l'incidence rasante jusqu'à l'angle de polarisation, on voit la teinte changer, varier de $\frac{1}{4}$ d'ondulation et revenir à sa composition première pour des incidences moindres : en répétant l'expérience avec une surface métallique réfléchissante, on observe les mêmes variations de teinte. Il est impossible de conserver des doutes sur la signification théorique de ces expériences; elles se résument ainsi :

1°. Les substances transparentes ne polarisent pas complétement la lumière.

2°. Elles transforment la polarisation rectiligne d'un faisceau incident en une polarisation elliptique.

3°. La différence de marche des rayons principaux éprouve les mêmes variations que pour les métaux entre les incidences limites.

Au point de vue théorique, ces conclusions ont une grande importance; nous montrerons bientôt cependant que les formules de Fresnel expriment avec une approximation pratique suffisante les intensités de la lumière réfléchie: mais nous voyons dès maintenant qu'elles ne prévoient aucunement un des phénomènes les plus importants de la réflexion, celui du changement des phases; dès lors elles perdent leur caractère de généralité, et cessent d'être l'expression rationnelle des phénomènes. Nous nous occuperons dans la suite des expressions théoriques qui doivent

les remplacer, et pour le moment nous allons étudier dans leurs détails les phénomènes que nous venons d'indiquer. Pour ne laisser aucune erreur dans les mots, nous appellerons *angle de polarisation maxima,* ou *incidence principale,* l'incidence autrefois désignée sous le nom d'*angle de polarisation*.

§ II. — *Mesure de l'intensité et de la phase des rayons réfléchis.*

Nous reconnaîtrons bientôt que la polarisation elliptique n'est sensible que dans le voisinage de l'angle de polarisation maxima, et que la différence entre les phases des deux rayons principaux varie depuis π jusqu'à 2π entre des incidences, la première inférieure, la seconde supérieure à celle de la polarisation, et qui diffèrent seulement de quelques degrés : aussi le moindre changement des incidences amène une très-grande variation dans la phase; et la plus légère erreur dans leur détermination, de grandes inexactitudes dans les résultats. A cette première difficulté des expériences que nous allons entreprendre, s'en joint une seconde : pour les incidences voisines de la polarisation maxima, le rayon réfléchi polarisé perpendiculairement au plan d'incidence atteint une intensité si faible, qu'elle a, jusqu'à présent, été considérée comme nulle, tandis que le faisceau polarisé dans le plan d'incidence conserve une valeur très-grande. Or, s'il est, jusqu'à un certain point, facile de mesurer la différence entre les phases de deux rayons rectangulaires également intenses, il est bien moins commode de l'apprécier quand l'une des composantes est presque nulle, parce qu'alors son action est à peine sensible; aussi c'est sans succès que j'ai essayé les procédés qui ont été proposés jusqu'à présent par la mesure des phases, et j'ai été obligé de faire construire des appareils nouveaux. Voici la méthode qui m'a réussi :

J'emploie dans ces expériences l'instrument qui m'a servi

dans mes recherches sur les métaux et qui a été construit avec beaucoup de soin par M. Soleil : c'est un cercle horizontal MNL, *fig.* 1, *Pl. II*, muni à son centre d'une table sur laquelle on fixe, avec de la cire, les plaques réfléchissantes, et qui se meut au moyen d'une alidade L marquant les incidences sur le cercle. La lumière est polarisée par un prisme de Nichol, enchâssé dans un tube fixe EF, dirigé vers le centre, et garni d'un cercle divisé GH qui mesure les azimuts de la lumière incidente.

Le rayon réfléchi est reçu dans un second tube AB, porté sur une alidade mobile, muni, comme le premier, d'un cercle vertical et d'un prisme de Nichol, et portant en outre, à son extrémité la plus voisine du centre, un appareil qui sert à ramener la polarisation elliptique du faisceau réfléchi à l'état de polarisation rectiligne ; c'est un compensateur, dont M. Babinet a autrefois fait connaître le principe, et dont j'ai fait un appareil de mesure, en lui adaptant un système de graduation convenable.

Il se compose, comme l'indique la *fig.* 2, qui en représente une coupe horizontale, de deux lames de quartz ABC, ADC, taillées parallèlement à l'axe, et superposées après avoir croisé les axes. Ces lames sont légèrement prismatiques, et la partie la plus épaisse de l'une est opposée à la plus mince de l'autre. Les rayons, ordinaire et extraordinaire, réfractés par la première, deviennent extraordinaire et ordinaire dans la seconde, prennent des différences de marche de signes contraires, et ont à leur émergence une interférence produite par la seule différence des épaisseurs traversées dans les deux lames.

La lame ADC est invariablement fixée sur un tube en cuivre qui se place dans le trajet du rayon réfléchi ; le prisme ABC, au contraire, est mobile au moyen d'une vis micrométrique, qui le transporte horizontalement, et qui est munie d'un tambour divisé appréciant un deux-centième de millimètre. Au centre du champ de vision sont tendus vertica-

lement deux fils très-fins NN′, séparés par un intervalle de 1 millimètre environ, et servant à fixer dans l'appareil la direction des rayons réfléchis, *fig.* 3.

Faisons tomber sur cet appareil un rayon polarisé à + 45 degrés des axes du compensateur, et primitivement éteint par le prisme de Nichol oculaire ; si les lames de quartz sont dans la position initiale indiquée par la figure, les épaisseurs des deux quartz seront égales entre les deux fils N et N′, les deux composantes ordinaire et extraordinaire n'auront pas de différence de marche après avoir traversé cette partie du compensateur, et la lumière restant polarisée dans le plan primitif continuera d'être éteinte par le prisme de Nichol oculaire. On aura ainsi une frange obscure entre les deux fils.

Quand on déplace de B vers A le prisme ABC, son épaisseur devient prédominante, et les deux rayons qui ont traversé l'espace compris entre les deux fils prennent une différence de marche qui croît progressivement de o à $\frac{\lambda}{2}$. Quand cette limite est atteinte, la lumière est ramenée à la polarisation rectiligne dans un azimut de — 45 degrés, et, en tournant de 90 degrés l'analyseur, on retrouve une frange obscure rigoureusement comprise entre les fils.

En employant une lumière homogène, on obtient des franges très-minces et tout à fait noires ; il est alors très-facile de trouver les positions limites pour lesquelles la différence de marche est égale à o ou à $\frac{\lambda}{2}$, et de noter les positions correspondantes de la vis micrométrique. Quand on opère sur la lumière blanche, on peut encore faire cette détermination avec exactitude, quoique les franges soient colorées, en prenant comme terme de comparaison la teinte de la frange comprise entre le bleu et le violet.

Dans mon appareil, les franges centrales et latérales se placent au milieu des fils pour les positions suivantes du

micromètre :

		Distance des franges.
Frange de gauche.....	32,45	12,75
Frange centrale........	19,70	»
Frange de droite......	7,05	12,65
	Moyenne.....	12,70

Il est clair qu'en partant de la position initiale indiquée par la figure, les différences de marche a des rayons transmis entre les fils croîtront proportionnellement au déplacement d, et seront exprimées par une fraction de demi-longueur d'onde égale à la fraction de largeur des franges qui marquera ce déplacement. On aura ainsi

$$a = \frac{\lambda}{2} \frac{d}{12,70}.$$

Dans mon appareil, l'axe du prisme mobile ABC est horizontal, et puisque le quartz est négatif, le rayon ordinaire polarisé horizontalement, c'est-à-dire dans le plan d'incidence, aura une vitesse plus grande que le rayon extraordinaire qui est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence. Nous prendrons comme positive cette différence de marche.

Quand, au contraire, nous ferons mouvoir de A vers B, c'est-à-dire de gauche à droite, le prisme antérieur, son épaisseur entre les fils deviendra moindre que celle du prisme fixe; nous aurons encore une différence de marche, qui se calculera comme dans le cas précédent, mais qui sera de signe contraire. Elle exprimera le retard du rayon polarisé dans le plan d'incidence sur le faisceau polarisé perpendiculairement : nous la prendrons négativement.

Nous avons donc ainsi un appareil qu'on peut placer dans le trajet du rayon réfléchi, qui permet d'établir entre les deux composantes du mouvement une différence de marche positive ou négative variant de o à $\frac{\lambda}{2}$ [illegible] surant facilité au moyen du déplacement d [illegible] nétu

celle-ci apprécie $\frac{1}{200}$ de millimètre, et $\frac{1}{200{,}12{,}70}$ ou $\frac{1}{2540}$ de largeur de frange, et, par suite, de demi-longueur d'onde. Cette approximation, qu'on pourrait augmenter, est parfaitement suffisante.

Pour employer cet appareil à l'étude de la réflexion, on fera réfléchir, sur la substance que l'on veut essayer, un rayon polarisé; il se décomposera, par la réflexion, en deux vibrations horizontale et verticale, qui prendront des amplitudes différentes, et une différence de marche x, positive ou négative : elles viendront traverser le compensateur, toujours réduit par la pensée à l'espace renfermé entre les fils. Puisque la direction de leurs mouvements est parallèle ou perpendiculaire aux axes des deux quartz, elles ne changeront pas leurs azimuts ni le rapport de leurs amplitudes, et ne subiront qu'un changement de phase qui s'ajoutera à celui qui est produit par la réflexion, s'il est de même signe; ou s'en retranchera, s'il est de signe contraire. Dans chacun de ces deux cas, on pourra toujours donner au compensateur une position telle, que la somme de ces différences de marche soit égale à un multiple de $\frac{\lambda}{2}$; alors la polarisation redeviendra rectiligne : en tournant l'analyseur dans un azimut convenable, l'image s'éteindra, et l'on aura une frange obscure entre les fils.

Il y aura alors deux déterminations à faire : on amènera rigoureusement la frange entre les fils, et l'on notera la position du micromètre; puis, on cherchera l'azimut de l'analyseur, qui rendra la frange le plus obscure possible. La première détermination servira à trouver la phase due à la réflexion; la seconde, le rapport des intensités des deux composantes réfléchies. Entrons, à ce sujet, dans quelques détails.

Soit α l'azimut de la polarisation incidente; $\cos\alpha$ et $\sin\alpha$ sont les composantes polarisées parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence. Après la réflexion, elles

sont devenues I cos α, J sin α; et, comme le compensateur ne produit d'autre effet que de les ramener à une phase égale à un multiple de $\frac{\lambda}{2}$, elles reconstitueront un rayon polarisé dans un azimut β mesuré directement, et dont la tangente exprimera le rapport de J sin a à I cos a. Donc

$$\text{tang}\,\beta = \frac{J}{I}\,\text{tang}\,\alpha, \qquad \frac{J}{I} = \frac{\text{tang}\,\beta}{\text{tang}\,\alpha}.$$

La détermination du rapport des intensités des rayons polarisés dans les azimuts principaux se fera ainsi, en cherchant la direction du prisme analyseur qui donnera à la frange son maximum de netteté. Quoique l'emploi de la lumière solaire facilite cette détermination, elle comportera toujours une assez grande étendue d'erreurs; mais dans le calcul de $\frac{J}{I}$, les erreurs qui affectent tang β seront divisées par tang α, et il ne tiendra qu'à l'expérimentateur de les réduire à une petite valeur en augmentant l'angle α. Dans toutes mes expériences, l'angle α était égal à 84 degrés; la valeur numérique de sa tangente était 9,504, et si l'on suppose dans la mesure de β une erreur de 4 degrés, ce qui serait énorme, elle n'altérera que de 0,007 le rapport $\frac{J}{I}$.

L'autre détermination consiste à amener la frange obscure au milieu des deux fils, et à mesurer le déplacement d du micromètre; elle s'effectuera avec une précision qui dépendra de la bonne construction des appareils, et sans introduire d'erreurs graves. On calculera ensuite la différence de marche a produite par le compensateur au moyen de la formule déjà indiquée :

$$a = \frac{\lambda}{2}\,\frac{d}{12,70}.$$

Elle sera positive, si l'on a fait marcher le compensateur de B vers A, c'est-à-dire vers la droite, et négative si l'on a déplacé le compensateur en sens inverse. Cette détermination apprendra que la polarisation est redevenue recti-

ligne quand le rayon réfléchi aura traversé le compensateur entre les fils, c'est-à-dire que la somme des différences de marche $(x+a)$ sera devenue un multiple de $\frac{\lambda}{2}$; mais nous ne pourrons savoir à priori ni le signe de $x+a$, ni la valeur de ce multiple. Posons donc

$$x+a=\pm n\frac{\lambda}{2}$$

et cherchons à déterminer n.

Nous savons qu'en faisant réfléchir un rayon polarisé à $+45$ degrés du plan d'incidence il conserve sa polarisation rectiligne sous les incidences normale et rasante, et que, par conséquent, les tangentes de l'azimut du rayon réfléchi expriment le rapport des vibrations principales.

Dans le cas de l'incidence normale, l'azimut du rayon réfléchi est égal à -45 degrés; alors les deux composantes sont de signe contraire : *elles ont donc une différence de marche égale à* $\frac{\lambda}{2}$.

Si, au contraire, la réflexion est rasante, le rayon réfléchi est polarisé à $+45$ degrés; les deux vibrations principales ont donc une différence de marche nulle ou égale à λ. Il n'est pas possible à l'expérience de décider entre ces deux hypothèses; mais pour nous conformer à des idées théoriques qui seront bientôt discutées, nous admettrons que, *sous l'incidence rasante, la différence de marche est* λ.

Ainsi, sans rien décider sur le signe de x, les remarques précédentes indiquent que cette quantité est comprise entre $\frac{\lambda}{2}$ et λ; et comme le compensateur introduit une autre différence de marche a qui peut varier entre o et $\frac{\lambda}{2}$, la somme algébrique $(x+a)$ de ces deux quantités sera toujours comprise entre o et $\frac{3\lambda}{2}$, ne pouvant atteindre ces limites qu'aux incidences extrêmes, et, par suite, toutes les fois que la

polarisation sera rétablie, la somme $x + a$ sera, ou $\frac{\lambda}{2}$, ou $\frac{2\lambda}{2}$:

$$x + a = \pm \begin{cases} \frac{\lambda}{2} \\ \frac{2\lambda}{2} \end{cases}.$$

Si l'interférence totale est $\pm \frac{\lambda}{2}$, l'une des composantes du rayon polarisé reçu sur l'analyseur aura changé de signe en même temps que l'azimut du rayon réfléchi; si, au contraire, $x + a = \pm \frac{2\lambda}{2}$, l'azimut du rayon reste placé dans le même quadrant avant et après la réflexion. On saura donc, dans tous les cas, s'il faut faire usage de l'une ou de l'autre des deux équations

$$x + a = \pm \frac{\lambda}{2}, \qquad x + a = \pm \frac{2\lambda}{2}.$$

Quant à l'incertitude qui résulte du double signe, elle disparaîtra par l'examen des circonstances particulières aux substances que nous aurons à examiner, et nous allons voir que cette double solution correspond à deux cas différents, qui distingueront les substances que nous allons étudier.

J'opère d'abord sur une lame d'opale commune : l'expérience montre que la polarisation est parfaitement rectiligne sous l'incidence rasante, et qu'elle conserve ce caractère quand on diminue l'obliquité de la réflexion jusqu'à une incidence très-peu supérieure à l'angle de la polarisation maxima ; alors la frange commence à n'être plus située au milieu des deux fils, et on l'y ramène en faisant mouvoir le micromètre de la droite vers la gauche : la différence de marche a croît progressivement à mesure que l'incidence diminue, devient égale à $\frac{\lambda}{4}$ sous l'incidence principale, et atteint la valeur $\frac{\lambda}{2}$ pour une incidence très-peu inférieure.

D'après le sens du déplacement donné au compensateur, a est positif; de plus, les azimuts de polarisation du rayon réfléchi par la lame et transmis par le compensateur, ont le même signe qu'avant la réflexion, et, par suite, on a

$$x + a = \pm \frac{2\lambda}{2}, \qquad x = \pm \frac{2\lambda}{2} - a,$$

et l'on aura, pour les valeurs de x sous les trois incidences rasante, principale et normale,

$$\pm \frac{2\lambda}{2}, \quad \pm \frac{2\lambda}{2} - \frac{\lambda}{4}, \quad \pm \frac{2\lambda}{2} - \frac{\lambda}{2},$$

ou

$$+\lambda, \qquad + \frac{3\lambda}{4}, \qquad + \frac{\lambda}{2},$$

$$-\lambda, \qquad - \frac{5\lambda}{4}, \qquad - \frac{3\lambda}{2}.$$

L'hypothèse du signe —, ne satisfaisant pas aux conditions limites, devra être refusée.

On arrive à la même conclusion de la manière suivante : Commençons par l'incidence normale, et augmentons progressivement l'obliquité de la surface; la frange, d'abord placée dans sa position initiale, commence à se déplacer pour une certaine incidence, et se ramène entre les fils en faisant marcher le compensateur de la gauche vers la droite : a est alors négatif, et passe par les valeurs -0, $-\frac{\lambda}{4}$, $-\frac{\lambda}{2}$. L'azimut du rayon émergent, ramené à la polarisation plane, est alors de signe contraire à celui du rayon incident; il faut alors prendre la relation

$$x + a = \pm \frac{\lambda}{2},$$

dont on tire, pour les trois incidences rasante, principale et normale, les valeurs de x :

$$\lambda, \qquad \frac{3\lambda}{4}, \qquad \frac{\lambda}{2},$$

$$-0, \qquad \frac{\lambda}{4}, \qquad -\frac{\lambda}{2}.$$

En combinant cette série d'expériences avec la précédente, on trouve quatre solutions, dont deux sont communes; ce sont celles qui correspondent au signe +: tandis que les deux autres satisfont à une seule des deux séries; elles correspondent au signe —, et doivent être rejetées. Il faut donc conclure :

1°. Que x est positif, c'est-à-dire que le rayon polarisé dans le plan d'incidence est en avance sur le rayon polarisé perpendiculairement;

2°. Que la différence de marche augmente depuis l'incidence normale jusqu'à l'incidence rasante de $\frac{\lambda}{2}$ à λ, et prend la valeur $\frac{3\lambda}{4}$ pour l'angle de la polarisation maxima.

Voici les résultats de l'expérience sur l'opale de feu :

INCIDENCES.	MICROMÈTRE.	DÉPLACEMENT des franges.	DIFFÉRENCE de marche, x.	β.	RAPPORT des amplitudes.
° '					
90. 0	19,70	0	+ 2,000	84.00	1,0000
60. 0	22,29	+ 2,50	+ 1,843	27.30	0,0738
59.45	22,50	+ 2,80	+ 1,810	24.30	0,0680
59.30	23,07	+ 3,37	+ 1,734	21.30	0,0617
59.15	23,46	+ 3,76	+ 1,703	19.30	0,0372
59. 0	23,92	+ 4,22	+ 1,666	18. 0	0,0331
58.45	24,65	+ 4,95	+ 1,609	16.30	0,0312
58.30	25,40	+ 5,70	+ 1,540	16. 0	0,0302
58.22	26,08	+ 6,32	+ 1,500	15. 0	0,0281
58.15	26,65	+ 6,95	+ 1,455	15.15	0,0287
58. 0	27,38	+ 7,68	+ 1,397	16.45	0,0316
57.45	28,14	+ 8,44	+ 1,337	17. 0	0,0321
57.30	28,47	+ 8,97	+ 1,295	19. 0	0,0362
57. 0	29,62	+ 9,92	+ 1,220	22.45	0,0441
56.30	30,34	+10,64	+ 1,163	30. 0	0,0620
56. 0	30,59	+10,89	+ 1,143	32.30	0,0670
0. 0	32,45	+12,70	+ 1,000	84. 0	1,0000

Dans ce tableau, les positions et les déplacements des franges sont exprimés en prenant pour unité le pas de la vis, qui est approximativement égal à un demi-millimè

et les différences de marche sont calculées en fonction de la demi-longueur d'onde. On remarquera que les azimuts β, et par suite le rapport des amplitudes des deux composantes, ne passe pas par la valeur zéro, mais par une valeur minima égale à 15 degrés qu'elle atteint quand la différence de marche est égale à $\frac{3\lambda}{4}$. Il est ainsi bien évident que la polarisation ne devient jamais complète, et qu'elle est elliptique entre des incidences variant de 56 à 60 degrés, c'est-à-dire très-peu différentes de l'angle de polarisation.

Toutes les substances qu'on rencontre dans la nature ne suivent pas les lois que nous venons de reconnaître; il existe quelques corps qui se différencient des autres par un caractère optique aussi curieux qu'il était peu attendu; je prendrai cette fois pour exemple l'hyalite ou quartz hydraté transparent.

Quand on fait décroître l'incidence de 90 à 0 degré, la frange centrale sort de l'espace compris entre les fils, et pour l'y ramener il faut faire marcher le compensateur de gauche à droite; la différence de marche a est ainsi négative et croît de 0 à $\frac{\lambda}{2}$. L'azimut du rayon émergent est de même signe que celui du rayon incident, et l'équation

$$x = \pm \frac{2\lambda}{2} - a$$

donne successivement

$$+\lambda, \qquad +\frac{5\lambda}{4}, \qquad +\frac{3\lambda}{2},$$

$$-\lambda, \qquad -\frac{3\lambda}{4}, \qquad -\frac{\lambda}{2}.$$

L'hypothèse du signe — convient seule aux conditions posées pour les limites, et l'on doit conclure que la vibration polarisée dans le plan d'incidence a éprouvé non plus une avance, mais un retard qui passe numériquement par les mêmes valeurs λ, $\frac{\lambda}{2}$ aux limites d'incidence, et $\frac{3\lambda}{4}$

à l'incidence principale. Voici le détail des expériences :

Hyalite.

INCIDENCES.	POSITION du micromètre.	DÉPLACEMENT des franges.	DIFFÉRENCE de marche x.	β.	RAPPORT des amplitudes.
90° 0'	19,70	— 0,00	— 2,000	84° 0'	1,0000
56. 0	18,97	— 0,73	— 1,924	18. 0	0,0342
55.30	18,40	— 1,30	— 1,898	11.30	0,0214
55.15	17,77	— 1,93	— 1,850	5.37	0,0105
55. 0	15,15	— 4,55	— 1,641	4.22	0,0080
54.52	13,38	— 6,32	— 1,500	4. 6	0,0075
54.45	11,22	— 8,53	— 1,329	4.15	0,0078
54.30	9,30	— 10,45	— 1,177	8. 0	0,0148
54.15	8,82	— 10,93	— 1,140	10.56	0,0203
53.30	8,22	— 11,53	— 1,092	18.30	0,0352
0	7,05	— 12,70	— 1,000	84. 0	1,0000

Si l'on compare, dans les deux tableaux d'expériences que l'on vient de voir, les colonnes qui contiennent les indications du micromètre, on reconnaît qu'elles varient en sens inverse, c'est-à-dire que, pendant que dans l'opale la frange se déplace dans un sens, elle marche dans une direction opposée pour l'hyalite ; il est donc hors de doute que les différences de marche produites par la réflexion sont, pour chacune de ces substances, de signes opposés.

Il est convenable de distinguer par des noms différents les deux modes d'action que nous venons de reconnaître dans la réflexion de la lumière. Nous proposerons d'appeler *substances à réflexion positive*, celles qui, comme l'opale, avancent les nœuds de vibration de la composante polarisée dans le plan d'incidence, et nous désignerons sous le nom de *substances à réflexion négative*, celles qui retardent le rayon polarisé dans le plan d'incidence.

Mais, outre ces deux modes de réflexion dont je viens de parler, il en existe un troisième facile à prévoir ; c'est celui pour lequel les deux rayons composant le faisceau réfléchi conserveraient la même

et quoiqu'il soit le plus rare, et qu'on puisse le considérer comme un accident manifesté seulement dans des circonstances extrêmement particulières, cependant il se réalise pour quelques corps. Je n'en puis citer que deux. Le premier est un échantillon de ménilite, le second est un cristal d'alun taillé perpendiculairement à l'axe de l'octaèdre; encore ne pourrais-je affirmer qu'ils n'aient présenté quelques traces d'ellipticité dans la polarisation du rayon réfléchi: ce que je puis dire, c'est qu'elle était trop faible pour être mesurée.

Les nombreuses expériences que j'ai exécutées sur des substances, très-différentes par leur nature et par leur indice, m'autorisent à exprimer d'une manière générale l'action qu'elles exercent sur la lumière. Si on les suppose classées d'après les valeurs décroissantes de leur indice de réfraction, on trouve, à la tête de la liste, les métaux, où la polarisation du rayon réfléchi est elliptique depuis l'incidence normale jusqu'à l'incidence rasante, c'est-à-dire que la différence de marche croît d'une manière continue entre ces deux limites, depuis $\frac{\lambda}{2}$ jusqu'à λ. Arrivant aux substances transparentes, on trouve que la différence de marche varie encore d'une manière continue de $\frac{\lambda}{2}$ à λ entre deux incidences, la première plus petite, la seconde plus grande que l'angle de polarisation maxima, tandis qu'elle reste constante et égale à $\frac{\lambda}{2}$ ou à λ pour les incidences inférieures ou supérieures; par conséquent, la polarisation est rectiligne après la réflexion, en dehors de ces limites, et elliptique entre elles. A mesure que l'indice de réfraction diminue, ces limites se rapprochent généralement, diffèrent de moins en moins l'une de l'autre, et finissent par se confondre entre elles et avec l'incidence principale. Ce cas est réalisé pour une valeur de l'indice approximativement

égale à 1,46. Alors le changement de phase de $\frac{\lambda}{2}$ à λ se fait brusquement : c'est le cas des formules de Fresnel. Toutes les substances rangées dans la première partie de la série sont à réflexion positive; mais si nous continuons à faire décroître l'indice, nous voyons reparaître une différence de phase, mais avec une réflexion négative. Toutes les substances dont l'indice est plus petit que 1,46 paraissent se ranger dans cette catégorie; cependant, je dois dire que les dispositions de mon appareil ne m'ayant pas permis de soumettre les liquides à ce genre d'épreuve, je n'ai pu opérer que sur un petit nombre de substances peu réfringentes, et si l'uniformité de l'action qu'elles présentent m'autorise à établir cette relation, leur petit nombre m'engage à la présenter avec toute la réserve possible, en attendant que des exemples plus nombreux viennent la confirmer ou l'infirmer.

La valeur de l'incidence principale est importante à connaître; on s'était contenté jusqu'à présent de mesurer l'angle de polarisation par des procédés dont le plus simple consistait à faire réfléchir sur leur surface un rayon naturel, et à chercher l'angle qui le polarisait dans le plan d'incidence. Cette condition, qui n'est presque jamais réalisée complétement, mais qui paraît l'être à cause du peu de sensibilité de l'œil et du peu d'intensité de la lumière réfléchie, identifie l'angle de polarisation avec l'incidence principale, et permet de substituer au procédé que je viens de rappeler, la mesure incomparablement plus précise de l'incidence pour laquelle l'interférence est égale à $\frac{3\lambda}{4}$. On placera d'abord le compensateur de manière à produire entre les fils une différence de marche égale à $\frac{\lambda}{4}$, et l'on cherchera l'incidence pour laquelle la frange de polarisation rétablie se placera en leur milieu : ce sera l'incidence

principale; et comme on sait que dans le voisinage de cet angle les moindres variations de l'inclinaison amènent un grand changement dans la différence de phase, la détermination se fera avec une exactitude parfaite.

Les expériences dont je viens de faire connaître le principe n'ont pas seulement pour but de mesurer les différences de marche des rayons réfléchis polarisés perpendiculairement et parallèlement au plan d'incidence, mais aussi le rapport de leurs amplitudes, et voici les résultats généraux auxquels on parvient. Pour toutes les substances à réflexion positive ou négative, ce rapport est égal à l'unité aux incidences normales et rasantes; il diminue à partir de chacune d'elles jusqu'à l'angle de polarisation, où il est minimum. On peut mesurer sa valeur sous cette incidence par la formule générale

$$k = \frac{\text{tang}\,\beta}{\text{tang}\,\alpha}.$$

Pour assurer l'exactitude des résultats, on polarisera successivement la lumière dans des azimuts différents, mais toujours très-grands, α, α', α''; on cherchera les valeurs de β correspondantes, et on conclura la valeur de k des moyennes données par la relation précédente.

Il résulte évidemment de ces remarques, que les lois de la réflexion ne pourront pas se déduire de la seule valeur de l'incidence principale, et qu'il faudra y introduire comme seconde constante le rapport des amplitudes k sous cet angle. On trouvera ces quantités dans le tableau qui termine ce Mémoire; on fera les observations suivantes.

Généralement, le rapport k diminue avec la valeur de l'indice, cependant l'examen du tableau montrera quelques exceptions à cette loi. Le spath, la tourmaline, la houille, certains flints dont les indices ne sont pas très-élevés, jouissent d'une polarisation très-elliptique; tandis que la blende, le diamant, le verre d'antimoine, le spi-

nelle, réunissent à la propriété d'être très-réfringents, celle de polariser peu elliptiquement la lumière. Ce résultat, qui a provoqué les doutes de quelques personnes, ne présente pourtant aucune contradiction; il est vrai que depuis longtemps la polarisation elliptique a été constatée dans le diamant sans être soupçonnée dans le spath où elle est plus grande, mais il faut remarquer que le diamant réfléchit une très-grande proportion de lumière, grâce à son indice de réfraction élevé, tandis que le spath, où l'indice est plus faible, donne une plus petite quantité de lumière réfléchie. Pour comparer le degré d'ellipticité dans les deux substances, il faudrait d'abord ramener à l'égalité les rayons réfléchis, et l'épreuve ne serait pas douteuse.

Une loi expérimentalement découverte par M. Brewster, consacrée par les formules de Fresnel et vérifiée avec les soins les plus minutieux par Seebeck, a, jusqu'à présent, établi que la tangente de l'angle de polarisation est égale à l'indice de réfraction; cette loi s'applique encore, numériquement, à l'incidence principale; au moins ne suis-je pas à même de dire si les divergences que l'on observe peuvent être attribuées à l'inexactitude de la loi, ou aux altérations superficielles dont Seebeck a reconnu l'influence : je reviendrai d'ailleurs sur ce sujet.

Les nombres consignés dans le tableau ne doivent pas être considérés comme caractéristiques de chacune des substances nommées, mais seulement comme s'appliquant aux échantillons individuels que j'ai observés; j'ai pu reconnaître, il est vrai, qu'ils n'éprouvaient pas de grandes variations dans les corps dont l'état moléculaire et la composition chimique sont bien constants, mais certains autres offrent des changements remarquables, avec des modifications moléculaires; je dois citer le soufre, dont je n'ai pu trouver deux échantillons identiques, et qu'il sera intéressant de suivre dans ses transformations moléculaires, en les manifestant par des caractères optiques.

Les colorations d'une substance, les compressions ou les dilatations qu'elle éprouve, la trempe, le recuit, la nature du poli, et en général les variations quelconques qu'elle éprouve dans son état, sont autant de causes de variations des phénomènes optiques, que je me propose d'étudier en détail, me contentant pour le moment de signaler la loi générale, avant de la suivre dans ses diverses modifications.

J'ai cru devoir montrer par quelques exemples, que les corps transparents cristallisés n'échappent pas à la loi générale de la polarisation elliptique. Je les ai toujours taillés perpendiculairement à leur axe de symétrie. Il est à peine nécessaire de dire que chaque direction différente dans le cristal donne à l'expérience des résultats différents, et que la valeur des constantes est une fonction très-compliquée que la théorie mathématique et l'expérience doivent concourir à chercher.

§ III. — *Comparaison des résultats de l'expérience avec la théorie de M. Cauchy.*

Après Fresnel, et sans partir d'aucun postulatum hypothétique, M. Cauchy a publié, dans les *Comptes rendus de l'Académie* pour 1839, un résumé d'une théorie générale de la réflexion. Il appartient au savant géomètre de développer les principes qui l'ont dirigé, et de répondre ainsi au désir exprimé depuis si longtemps par les physiciens; je me bornerai, quant à moi, à discuter ses résultats et à les comparer à ceux de l'expérience.

Dans une première formule

$$(1)\qquad \frac{J^2}{I^2} = \operatorname{tang}^2 \varpi = \frac{\cos^2(i+r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \sin^2(i+r)}{\cos^2(i-r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \sin^2(i-r)},$$

ϖ est un azimut dont la tangente est égale au rapport des amplitudes des composantes du mouvement réfléchi, i et r ont leur signification ordinaire, et ε est une constante généralement très-petite, à laquelle nous donnerons le nom de *coefficient d'ellipticité*.

La différence de phase, δ, se calculera par les relations

$$(2) \qquad \delta = \delta' + \delta'' + \begin{cases} \pi, & \text{si } i+r < 90^\circ, \\ 0, & \text{si } i+r > 90^\circ. \end{cases}$$

$$\operatorname{tang} \delta' = \varepsilon \sin i \operatorname{tang}(i+r), \quad \operatorname{tang} \delta'' = \varepsilon \sin i \operatorname{tang}(i-r).$$

Si ε était nul, les formules précédentes deviendraient

$$\delta = \begin{cases} \pi, & \text{si } i+r < 90^\circ, \\ 2\pi, & \text{si } i+r > 90^\circ, \end{cases} \qquad \operatorname{tang} \varpi = \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)},$$

et l'on reproduirait la formule de Fresnel.

Lorsque M. Cauchy publia ces résultats, il était admis que le cas général de la réflexion était celui des substances polarisant complétement la lumière, et l'on ne connaissait qu'un très-petit nombre de corps très-réfringents à polarisation elliptique; admettant comme tous les physiciens ces lois expérimentales, M. Cauchy avait restreint ses formules et supposé $\varepsilon = 0$, puis remarquant qu'elles s'identifiaient avec celles de Fresnel, il en tirait un argument en faveur de leur exactitude; il les réservait donc dans toute leur généralité pour le cas supposé plus restreint dont le diamant offrait le type. Puisqu'il est démontré aujourd'hui que l'hypothèse d'une polarisation complète par réflexion est un simple accident, réalisé seulement dans des circonstances extrêmement rares, et avec des conditions toutes particulières de réfrangibilité, il faudra supprimer la restriction que M. Cauchy avait cru devoir apporter à ses formules, et leur attribuer une généralité qu'il ne soupçonnait pas alors. Nous devons d'ailleurs faire remarquer que si la théorie résumée par les formules précédentes ne décide pas la question de savoir quand la polarisation sera rectiligne ou elliptique, elle laisse également dans l'indétermination le signe de δ, et c'est l'expérience seule qui nous apprend que la différence de phase, quelquefois positive, peut devenir nulle accidentellement, ou prendre des valeurs négatives; ainsi, la théorie calcule

le rapport des intensités et la différence de phase, au signe près, qu'elle ne fait pas connaître. Nous avons à chercher maintenant si elle reproduit numériquement les valeurs de ces quantités.

Dans la formule (1), le numérateur et le dénominateur étant égaux à la somme de deux carrés qui ne peuvent ni s'annuler en même temps, ni devenir infinis, tang ϖ ne sera jamais nulle, et le rayon polarisé dans le plan d'incidence ne sera jamais complétement éteint par la réflexion, seulement il diminuera en intensité quand $i+r$ s'approchera de 90 et atteindra, dans le voisinage de l'angle de polarisation, un minimum souvent très-voisin de 0. En faisant croître ou décroître l'incidence à partir de cet angle, $\cos(i+r)$ augmentera, et les termes très-petits qui dépendent de ε pourront être supprimés au numérateur et au dénominateur, sans que la valeur de tang ϖ soit sensiblement altérée. La formule (1) se confondra donc avec celle de Fresnel, pour les incidences éloignées de l'angle de polarisation, et dans aucun cas elle n'en différera beaucoup.

Après avoir remplacé δ' et δ'', la différence de phase sera donnée par la relation

$$\frac{\varepsilon \sin i\,[\tan(i+r)+\tan(i-r)]}{1-\varepsilon^2\sin^2 i\,\tan(i+r)\tan(i-r)}=\begin{cases}\tan(\delta-\pi) & \text{si } i+r<90^\circ,\\ \tan\delta, & \text{si } i+r>90^\circ.\end{cases}$$

Lorsque $i=0$, $\delta=\pi$.

En faisant croître i, on augmente $i+r$ et $i-r$, et δ dépasse la valeur initiale π.

δ atteindra la valeur $\frac{3\pi}{2}$ quand i, continuant à croître, satisfera à la relation qui annule le dénominateur :

$$\tan(i+r)=\frac{1}{\varepsilon^2\sin^2 i\,\tan(i-r)}.$$

tang $(i+r)$ sera positive et très-grande, $(i+r)$ sera donc un peu inférieur à $\frac{\pi}{2}$, ce qui revient à dire que tang i aura une valeur plus petite que n, mais très-voisine, ou que l'incidence principale sera un peu moindre que l'angle de polarisation déterminé par la loi de Brewster.

Quand $i+r=90°$, on a tang $\delta = \frac{-1}{\varepsilon \sin i \tang(i-r)}$, δ sera devenue plus grande que $\frac{3\pi}{2}$ et très-voisine de cet angle.

Enfin, si l'incidence continue à augmenter jusqu'à 90 degrés, la valeur de tang δ restera négative, et δ prendra toutes les valeurs de $\frac{3\pi}{2}$ et 2π.

Les formules de M. Cauchy reproduisent, comme on le voit, toutes les circonstances générales des expériences; de plus, elles établissent une distinction entre l'incidence principale pour laquelle $\delta = \frac{3\pi}{2}$, et l'angle de polarisation qui satisfait à la loi de Fresnel tang $i = n$. La mesure directe de la différence entre ces deux angles serait à elle seule un argument décisif en faveur de la théorie; mais malheureusement cette différence, qui ne dépasse pas quelques secondes dans les cas les plus généraux, et qui atteint à peine dix-huit minutes pour le sulfure d'arsenic, échappe par sa petitesse à la précision de nos mesures. Pour décider la question, il faudrait, en effet, mesurer directement l'indice, et calculer i par la relation tang $i = n$, puis chercher l'angle i' par la condition que $\delta = \frac{3\pi}{2}$, et comparer i et i'. Outre la double erreur de ces deux déterminations, il faudrait apprécier celle qui résulte de l'état de la surface. Seebeck a reconnu, en effet, que la surface réfléchissante d'un corps n'est pas toujours identique à elle-même, qu'elle se modifie avec la nature des corps employés à la

polir, et s'altère avec le temps d'une manière plus ou moins sensible, de sorte qu'il y a pour chaque substance deux indices distincts : l'un qui règle la réflexion, l'autre qui produit la réfraction. En présence de ces faits, je n'ai pas tenté de vérifications qui auraient pu paraître illusoires lors même qu'elles auraient été très-exactes, et qui auraient soulevé des objections dont la valeur m'est parfaitement démontrée.

Les deux constantes n et ε, dont la connaissance est nécessaire pour calculer les formules (1) et (2), peuvent se déduire de l'incidence principale i et du rapport des amplitudes k que nous avons déjà mesurés. On a, puisque $\delta = 90$ degrés,

$$\varepsilon^2 \sin^2 i = \frac{1}{\tang(i+r)\tang(i-r)}.$$

Remplaçant dans la valeur de $\tang^2 \varpi$,

$$k^2 = \frac{\cos^2(i+r) + \dfrac{\sin^2(i+r)}{\tang(i+r)\tang(i-r)}}{\cos^2(i-r) + \dfrac{\sin^2(i-r)}{\tang(i+r)\tang(i-r)}}$$

$$= \frac{\cos(i+r)\sin(i+r)}{\cos(i-r)\sin(i-r)} \frac{\sin(i+r)\cos(i-r)+\sin(i-r)\cos(i+r)}{\sin(i+r)\cos(i-r)+\sin(i-r)\cos(i+r)},$$

$$k^2 = \frac{\sin^2(i+r)}{\sin^2(i-r)};$$

en développant les sinus et réduisant,

$$\tang 2r = \frac{k^2-1}{k^2+1}\tang 2i,$$

d'où on aura r, par suite n, et la valeur de ε sera fournie par la formule

$$\varepsilon^2 = \frac{1}{\sin^2 i \tang(i+r)\tang(i-r)}.$$

Mes expériences de vérification devaient porter sur un

nsemble de corps choisis avec des indices de réfraction rès-divers, depuis les plus grands jusqu'aux plus petits; ls devaient différer par leur nature, leur composition ou eur couleur, et satisfaire à la condition d'être diaphanes et parfaitement polis : j'en ai employé six, qui sont le sulfure d'arsenic, la blende transparente, le diamant, un flint dont l'indice est 1,714, un verre très-peu réfringent et la fluorine.

Voici d'abord un tableau d'expériences effectuées sur le sulfure d'arsenic; l'échantillon qui me servait est peu coloré, parfaitement transparent et assez homogène. J'ai éclairé l'appareil dans ce cas, mais dans ce cas seulement, par une lampe Carcel convenablement munie de lentilles et de réflecteurs; les franges normales du compensateur avaient alors une largeur (13,18) un peu plus grande que pour la lumière solaire. J'ai exprimé dans les troisième et quatrième colonnes du tableau, non pas la différence de phase, mais l'interférence des composantes réfléchies en fraction de la demi-longueur d'onde, ce qui revient au même, la première quantité étant toujours égale au produit de la seconde par π.

Sulfure d'arsenic transparent. $n = 2,454$ $\varepsilon = 0,0791$.

INCIDENCE.	DÉPLACEMENT des franges.	$\frac{\delta}{\pi}$ observé.	$\frac{\delta}{\pi}$ calculé.	DIFFÉRENCE.
85°	0,28	1,979	1,973	+ 0,006
83	0,51	1,962	1,961	+ 0,001
81	0,65	1,951	1,947	+ 0,004
79	0,97	1,927	1,929	— 0,002
77	1,32	1,901	1,907	— 0,006
75	1,61	1,879	1,875	+ 0,004
73	2,17	1,837	1,828	+ 0,009
72	2,66	1,800	1,795	+ 0,005
71	3,29	1,753	1,752	+ 0,001
70	4,06	1,694	1,696	— 0,002
69	5,17	1,611	1,623	— 0,012
68	6,34	1,523	1,563	— 0,040
67	7,53	1,433	1,450	— 0,017
66	8,45	1,364	1,369	— 0,005
65	9,40	1,292	1,304	— 0,012
64	9,95	1,251	1,253	— 0,002
63	10,23	1,230	1,217	+ 0,013
62	10,70	1,193	1,185	+ 0,008
61	11,02	1,170	1,168	+ 0,002
60	11,24	1,154	1,145	+ 0,009
58	11,60	1,127	1,115	+ 0,012
56	11,80	1,106	1,095	+ 0,011
54	12,10	1,090	1,089	+ 0,001
52	12,29	1,075	1,069	+ 0,006
50	12,59	1,052	1,059	— 0,007
48	12,67	1,046	1,052	— 0,006
46	12,71	1,043	1,045	— 0,002
44	12,83	1,034	1,040	— 0,006
42	12,95	1,025	1,034	— 0,009
40	12,97	1,024	1,030	— 0,006
30	13,04	1,018	1,015	+ 0,003

La série d'expériences suivante fait connaître, sous des incidences nombreuses, les valeurs calculées et observées de l'angle ϖ; la colonne des différences montre que l'accord est aussi satisfaisant que possible.

J'ai dit, en commençant ce Mémoire, que M. Brewster,

sans tenir compte de la polarisation elliptique du diamant, avait fait réfléchir sur cette substance un rayon polarisé dans l'azimut de 45 degrés, et cherché quelles étaient les positions de l'analyseur qui réduisaient l'image extraordinaire à la moindre intensité; il mesurait alors, non pas des azimuts de polarisation complète, mais les directions du petit axe de l'ellipse d'oscillation dans le rayon réfléchi. Les lois de Fresnel n'étaient donc plus théoriquement applicables : cependant M. Brewster reconnut que les azimuts mesurés étaient numériquement représentés par la formule

$$(3) \qquad \operatorname{tang} A = \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}.$$

Il y avait là ou des erreurs d'expérience, ou une coïncidence remarquable, qui m'engagèrent à reprendre sur le sulfure d'arsenic les expériences que M. Brewster avait faites sur le diamant; je mesurai les azimuts A, je calculai ensuite la formule (3), et les valeurs calculées et observées furent sensiblement égales pour ce corps, comme elles l'avaient été déjà pour le diamant.

Pour ne laisser aucune obscurité sur ce point, il faut préalablement résoudre la question de savoir quelle est la nature de la polarisation du faisceau réfléchi; si elle est elliptique, il existe deux séries d'azimuts distincts par leur signification et leur valeur : les uns A, mesurés par M. Brewster, sont la direction du petit axe de l'ellipse dans le rayon réfléchi; les autres, représentés par les valeurs de ϖ, expriment par leur tangente le rapport des amplitudes. Si la polarisation est rectiligne, ces deux séries se confondent en une seule, qui possède à la fois les significations des deux précédentes, et qui satisfait théoriquement à la relation

$$\operatorname{tang} A = \operatorname{tang} \varpi = \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}.$$

Quand la polarisation est elliptique, les angles ϖ se calculent par la formule (1), les angles A par la relation suivante que j'ai démontrée (*Annales de Chimie et de*

Physique, 3[e] série, tome XIX) :

$$\text{tang}\, 2\text{A} = \text{tang}\, 2\varpi \cos\delta.$$

Il s'est trouvé, par une coïncidence dont il ne faut pas chercher de raison théorique, que cette relation donne, à très-peu de différence près, et quel que soit le degré d'ellipticité de la polarisation, les mêmes nombres que la formule de Fresnel. Celle-ci représente donc, d'une manière satisfaisante, les azimuts du petit axe de l'ellipse; mais dans aucun autre cas que celui d'une polarisation complète, elle ne peut servir à calculer ϖ : et pour n'avoir pas distingué, comme il fallait le faire, la nature de la polarisation du rayon réfléchi, on a commis une erreur grave, et cru à une démonstration qui n'était pas, il est vrai, jugée suffisante pour les substances très-réfringentes, mais qu'on acceptait pour les corps de petite réfrangibilité, quoiqu'elle ne fût pas moins illusoire.

Un coup d'œil jeté sur le tableau suivant confirmera ces raisonnements. On remarquera que les angles ϖ et A sont notablement différents les uns des autres dans le voisinage de l'incidence principale, que chacune de ces deux séries s'accorde avec la formule théorique, et que les valeurs de A calculées par les formules de M. Cauchy et de Fresnel sont, à très-peu près, égales entre elles.

A la suite de ce premier tableau, j'ai placé les séries d'expériences sur les autres substances que j'ai précédemment indiquées. Ces séries n'ont pas besoin de nouvelles explications; on remarquera seulement que si, dans la fluorine la composante polarisée dans le plan d'incidence est en retard sur sa congénère, la différence de phase n'en suit pas moins, au signe près, les mêmes variations que dans les substances à réflexion positive. On verra aussi que, quand le coefficient d'ellipticité diminue, l'ensemble des angles d'incidence pour lesquelles la différence de phase est sensible, se resserre entre des limites de plus en plus rapprochées, et qui se confondent avec l'angle de polarisation quand k devient nul.

Sulfure d'arsenic. — **Rapport des amplitudes.**

INCIDENCE	ϖ = ARC TANG $\frac{J}{I}$ observé.	ϖ = ARC TANG $\frac{J}{I}$ calculé.	DIFFÉRENCE	AZIMUT A DU PETIT AXE DE L'ELLIPSE observé.	AZIMUT A calculé par la formule de M. Cauchy.	AZIMUT A calculé par la formule de Fresnel.
84°	31°.40'	32°.20'	−0°.40'	32.35	33. 7	32.10
82	27.10	28. 4	−0 54	27. 5	27.56	27.19
80	24.10	23.58	+0.12	23.25	23.41	23. 4
78	20. 0	20. 3	−0. 3	19.15	19.35	18.56
76	16.20	16.19	+0. 1	15.10	15.28	14.55
74	12.33	12.43	−0.10	11.25	11.12	11. 2
72	9.22	9.43	−0.21	8.22	7.53	7.18
70	8 30	8. 9	+0.21	4.52	5. 5	3.42
68	6.56	6. 3	+0.53	0.52	1. 2	1.21
66	6.46	6.27	+0.19	2.30	2.36	2.52
64	8.46	8.10	+0.36	5.10	5.47	6. 6
62	10.33	10 24	+0. 9	8.45	8.39	9. 3
60	11.30	12.42	−0.12	12. 0	11.33	11.45
58	15.40	15.10	+0.30	14. 5	14.20	14.30
56	17.33	17 29	+0. 4	17.10	16.53	16.59
54	19.55	19.46	+0. 9	19.25	19.19	19.20
52	21.36	21.50	−0.14	21.15	21.19	22. 0
50	23.18	23.53	−0.35	23.41	23.35	23.39
48	26.30	25.44	−0.14	25.50	25.33	25.34
40	32.40	32.12	+0.28	32.25	32. 8	32.10

Blende transparente. $n = 2,371$ $\varepsilon = 0,0296$.

(Azimut de polarisation primitive, 84 degrés.)

INCIDENCE.	DÉPLACEMENT des franges.	INTERFÉRENCE observée.	INTERFÉRENCE calculée.	DIFFÉRENCE	AZIMUT rétabli.	ϖ observé.	ϖ calculé.	DIFFÉR.
° '					° '	° '	° '	° '
76. 0	0,57	+1,955	+1,951	+0,004	70.15	16.18	17.57	−0.39
74. 0	0,81	+1,936	+1,941	−0,005	64.45	13.34	13.48	−0.14
72. 0	1,25	+1,912	+1,913	−0,001	54.15	8.19	8.50	−0.31
70. 0	1,80	+1,859	+1,855	+0,004	42 0	5.24	5.30	−0. 6
69. 0	2,75	+1,784	+1,793	−0,009	34. 0	4. 3	4. 1	+0. 2
68. 0	4,06	+1,681	+1,676	+0,005	26.30	3. 0	2.52	+0. 8
67.30	5,16	+1,594	+1,586	+0,008	23.37	2.38	2.32	+0.61
67. 0	6,68	+1,471	+1,481	−0,010	22.55	2.33	2.26	+0. 7
66 30	7,87	+1,380	+1,380	"	25.23	2.51	2.37	+0.14
66. 0	8,99	+1,292	+1,300	−0,008	28.45	3.18	2.59	+0.19
65.30	9,57	+1,246	+1,241	+0,005	32. 0	3 44	3.37	+0. 7
65. 0	10,00	+1,212	+1,199	+0,013	37.25	4.36	4. 8	+0.28
64. 0	10,78	+1,151	+1,145	+0,006	43. 0	5.21	5.27	−0. 6
63. 0	11,13	+1,124	+1,113	+0,011	50 15	7.12	6.51	+0.21
62. 0	11,55	+1,090	+1,092	−0,002	54.30	8.23	8.15	+0. 7
61. 0	11,75	+1,075	+1,076	−0,001	59.15	10. 1	9.38	+0.23
60. 0	11,83	+1,068	+1,067	+0,001	61.45	11. 4	10.55	+0. 9

Diamant. $n = 2,434$ $\varepsilon = 0,0180$.

(**Azimut de polarisation primitive, 84 degrés.**)

INCIDENCES	DÉPLACEMENT des franges	INTERFÉRENCE observé.	INTERFÉRENCE calculé.	DIFFÉRENCE	AZIMUT rétabli.	ϖ observé.	ϖ calculé.	DIFFÉR.
75°. 0'	0,48	+1,962	+1,970	−0,008	66°.22'	13°.30'	13°.17'	+0°.13'
74. 0	0,59	+1,955	+1,964	−0,009	64. 7	12.13	11.23	+0.50
73. 0	0,67	+1,948	+1,956	−0,008	58.37	9.46	9.43	+0. 3
72. 0	0,77	+1,940	+1,942	−0,002	52.15	7.44	7.42	+0. 2
71. 0	0,92	+1,928	+1,928	"	45.22	5.53	5.56	−0. 3
70. 0	1,31	+1,897	+1,897	"	34.52	4.11	4.14	−0. 3
69.30	1,68	+1,868	+1,872	−0,004	31.57	3.45	3.25	+0.20
69. 0	2,21	+1,826	+1,829	−0,003	26. 7	2.57	2.18	+0.39
68.30	2,93	+1,769	+1,758	+0,011	18.45	2. 3	1.58	+0. 5
68. 0	4,57	+1,640	+1,629	+0,011	14. 0	1.30	1.28	+0. 2
67.55	6,05	+1,545	+1,538	+0,007	13. 2	1.23	1.22	+0. 1
67.30	7,15	+1,437	+1,441	−0,004	12.52	1.22	1.23	−0. 1
67.15	8,19	+1,363	+1,354	+0,009	14.37	1.34	1.32	+0. 2
67. 0	9,13	+1,288	+1,286	+0,002	16.22	1.45	1.43	+0. 2
66.30	10,14	+1,202	+1,197	+0,005	21.35	2.23	2.20	+0. 3
66. 0	10,73	+1,155	+1,147	+0,008	27.35	3. 9	3. 1	−0. 7
65. 0	11,37	+1,105	+1,097	+0,008	35.45	4.20	4.29	−0. 9
64. 0	11,77	+1,073	+1,071	+0,003	43.40	5.46	5.58	+0.12
63. 0	11,90	+1,063	+1,057	+0,006	51.45	7.36	7.26	+0.10
62. 0	12,10	+1,047	+1,047	"	54.15	8.18	8.54	−0.36
61. 0	12,17	+1,042	+1,039	+0,003	59.15	10. 1	10.17	−0.16
60. 0	12,29	+1,032	+1,034	−0,002	62.53	11.35	11.37	+0. 1

Flint (indice 1,714). $n = 1,714$ $\varepsilon = 0,0170$.

(Azimut de polarisation incidente, 77°,30.)

INCIDENCES	DÉPLACEMENT des frange*	INTERFÉRENCE observé.	INTERFÉRENCE calculé.	DIFFÉRENCE	AZIMUT rétabli.	ϖ observé.	ϖ calculé.	DIFFÉR.
65°.15′	0,52	+1,959	+1,965	−0,006	33°.15′	8°.16′	8°.31′	−0°.15′
64. 0	0,65	+1,947	+1,957	−0,010	29.15	7. 5	7. 2	+0. 3
63. 0	0,78	+1,939	+1,940	−0,001	24 30	5.46	5. 9	+0.35
62. 0	0,98	+1,923	+1,913	+0,010	17.52	4. 5	3.37	+0 28
61. 0	1,56	+1,877	+1,842	+0,035	12.15	2.45	2.10	+0.35
60.30	2,02	+1,841	+1,788	+0,053	9.10	2. 3	1.31	+0.32
60. 0	4,56	+1,640	+1,623	+0,017	5.31	1.13	1. 3	+0.10
59.30	7,58	+1,401	+1,382	+0,019	4.47	1. 4	1. 3	+0. 1
59. 0	9,92	+1,217	+1,223	−0,006	6.45	1.30	1.30	"
58.30	10,50	+1,167	+1,149	+0,018	8.47	1.58	2. 8	−0.10
58. 0	11,45	+1,108	+1,100	+0,008	12.14	2.45	2.50	−0. 5
57. 0	11,88	+1,064	+1,071	−0,007	17.42	4. 3	4.17	−0.14
56. 0	12,10	+1,043	+1,052	−0,009	23.15	5.26	5.46	−0.20
55. 0	12,17	+1,039	+1,041	−0,002	29. 0	7. 0	7. 3	−0. 3
54. 0	12,31	+1,036	+1,034	+0,002	33.52	8.27	8 40	−0.23
53. 0	12,34	+1,026	+1,027	−0,001	38.45	10. 5	10. 6	−0. 1

Verre. $n = 1{,}487$ $\varepsilon = 0{,}00752$.

(Azimut de polarisation primitive, 84 degrés.)

INCIDENCES	DÉPLACEMENT des franges	INTERFÉRENCE observée.	INTERFÉRENCE calculée.	DIFFÉRENCE	AZIMUT rétabli. β	ϖ observé.	ϖ calculé.	DIFFÉR.
61° 0′	0,23	+1,981	+1,985	−0,004	51° 55′	7° 38′	7° 41′	−0° 3′
60. 0	0,28	+1,978	+1,980	−0,002	45.24	6. 5	5.29	+0.36
59. 0	0,32	+1,985	+1,973	+0,002	37.40	3. 9	4.40	−1.31
58. 0	0,53	+1,958	+1,970	−0,012	26.45	3. 2	3.50	−0.48
57.30	0,64	+1,949	+1,945	−0,004	20.26	2.15	2.15	"
57.15	0,82	+1,935	+1,934	+0,001	17. 2	1.51	1.52	−0. 1
57. 0	0,97	+1,913	+1,917	−0,004	14.56	1.36	1.12	+0.24
56.45	1,30	+1,898	+1,888	+0,010	11.17	1.12	1. 7	+0. 5
56.30	1,96	+1,846	+1,837	+0,009	8. 7	0.52	0.47	+0. 5
56.15	3,98	+1,686	+1,681	+0,005	4.37	0.29	0.28	+0. 1
56. 0	7,36	+1,420	+1,396	+0,024	3.22	0.21	0.22	−0. 1
55.45	9,87	+1,223	+1,159	+0,064	5.15	0.33	0.39	−0. 6
55.30	10,91	+1,141	+1,127	+0,014	8.32	0.54	0.59	−0. 5
55.15	11,62	+1,085	+1,085	"	11.52	1.16	1. 9	+0. 7
55. 0	11,96	+1,058	+1,061	−0,003	16. 0	1.43	1.44	−0. 1
54.30	12,12	+1,046	+1,048	−0,002	23 3	2.34	2.30	+0. 4
54. 0	12,25	+1,036	+1.037	−0,001	27.38	3. 9	3.17	−0. 8
53.30	12,29	+1,032	+1,029	+0,003	33.56	4. 3	4. 3	"

Fluorine. $n = 1,441$ $\varepsilon = 0,00969$.

(Azimut de la polarisation primitive, 84 degrés.)

INCIDENCES	DÉPLACEMENT des franges.	INTERFÉRENCE observée.	INTERFÉRENCE calculée.	DIFFÉR.	AZIMUT rétabli. β	ϖ observ.	ϖ calculé	DIFFÉR.
60°. 0'	− 0,18	−1,986	−1,980	−0,006	52°. 7'	7°.41'	7°.29'	+0°.12'
57.30	− 0,55	−1,957	−1,956	−0,001	32.30	3.50	3.35	+0.15
57. 0	− 0,73	−1,943	−1,944	+0,001	25.52	2.55	2.45	+0.10
56.30	− 1,07	−1,916	−1,923	+0,007	18.18	1.59	2. 2	−0. 3
56. 0	− 1,68	−1,868	−1,876	+1,008	13. 0	1.23	1 17	+0. 6
55.45	− 2,19	−1,819	−1,822	+0,003	8.10	0.52	0.55	−0. 3
55.15	− 6,83	−1,463	−1,499	+0,036	6. 0	0.38	0.33	+0 5
55. 0	− 9,34	−1,265	−1,282	+0,017	6.35	0.42	0.37	+0. 5
54.45	−10,47	−1,175	−1,175	″	9.15	0.59	0.55	+0. 4
54.30	−11,11	−1,125	−1,123	−0,002	11.38	1.14	1.17	−0. 3
54.15	−11,44	−1,099	−1,094	−0,005	15.15	1.38	1.39	−0. 1
54. 0	−11,70	−1,078	−1,076	−0,002	20. 0	2.11	2. 7	+0. 4
53.30	−11,95	−1,059	−1,055	−0,004	26.45	3. 2	2.48	+0.14
53. 0	−12,17	−1,051	−1,042	−0,009	32. 0	3.45	3.35	+0.10

Après avoir montré que les modifications apportées par la réflexion dans l'amplitude et la phase du faisceau réfléchi sont fonction de deux constantes, il est nécessaire d'en déterminer la valeur pour un grand nombre de substances en introduisant dans les mesures toute l'exactitude possible; c'est ce qui me reste à expliquer.

J'ai montré comment on pouvait trouver l'incidence principale i et le rapport des amplitudes k sous cet angle. Ces deux quantités, qui peuvent être considérées comme les constantes expérimentales de la réflexion, servent à calculer les constantes théoriques n et ε au moyen des relations que j'ai également fait connaître:

$$\operatorname{tang} 2r = \frac{k^2 - 1}{k^2 + 1} \operatorname{tang} 2i, \qquad \varepsilon^2 = \frac{1}{\sin^2 i \operatorname{tang}(i+r) \operatorname{tang}(i-r)}.$$

Dans le cas où k est très-petit, l'erreur commise en mesurant l'azimut qui le détermine, erreur constante, quelle que soit la grandeur de cet azimut, pourrait fausser k d'une quantité comparable à k lui-même, et, par suite, la détermination de ε n'aurait qu'une exactitude très-restreinte. Pour augmenter la précision, j'ai toujours ajouté à celui-ci un autre mode de détermination qui présente plus de chance d'exactitude.

J'ai toujours mesuré la différence de phase δ sous un grand nombre d'incidences afin d'en déduire ε, en acceptant comme premier degré d'approximation les valeurs de n et ε trouvées par la méthode précédente.

Je calcule, au moyen de ces valeurs,

$$\operatorname{tang} \delta'' = \varepsilon \sin i \operatorname{tang}(i-r).$$

δ'' est toujours très-petit, compris entre 10 et 20 minutes, et presque constant, quelle que soit l'incidence.

On mesure δ sous une incidence quelconque i, et l'on a

$$\operatorname{tang} \delta' = \operatorname{tang}(\delta - \delta'') = e \sin i \operatorname{tang}(i+r).$$

Dans le voisinage de l'incidence principale, δ' est beau-

coup plus grand que δ'', et, par suite, les erreurs commises dans le calcul de δ'' affecteront d'une quantité peu notable l'angle $\delta - \delta''$; on tirera enfin

$$\varepsilon = \frac{\operatorname{tang}(\delta - \delta'')}{\sin i \log(i + r)}.$$

Cette relation fera connaître autant de valeurs de ε qu'on aura fait de déterminations de δ. On a, par ce moyen, l'avantage de multiplier les observations, de prendre des moyennes entre les divers résultats, et de vérifier implicitement, par la constance des valeurs de ε, les lois générales de la différence de phase sur toutes les substances employées. Toutes les valeurs de ε inscrites au tableau final résultent de huit ou dix observations faites de cette manière.

Le tableau final qu'on va voir renferme, vis-à-vis les noms des substances employées, d'abord, les incidences principales et le rapport k des amplitudes sous cet angle : ce sont les deux constantes expérimentales que nous avons déjà discutées dans la première partie de ce Mémoire, ensuite les valeurs de ε, déduites de toutes les mesures prises; enfin les indices de réfraction tirés des expériences de réflexion, et mesurés directement. J'ai fait cette détermination directe dans tous les cas où la transparence des substances me l'a permis, et j'ai marqué d'un astérisque tous les résultats. J'ai inscrit également les indices mesurés par divers auteurs pour tous les corps qui ne m'appartenaient pas, ou que je ne pouvais tailler en prismes à cause de leur petite dimension. Les indices trouvés par ces deux méthodes diffèrent d'une quantité très-faible, si l'on songe au peu de précision que comportent les mesures des angles de polarisation principale.

Tableau des constantes de la polarisation elliptique sur diverses substances.

	I.	k	ε	n	
Substances positives.					
Sélénium	68°. 5′	0,1750	0,1200	2,605	"
Houille	59.17	0,1022	0,1158	1,701	"
Tourmaline	58.25	0,0829	0,0864	1,645	1,668
Litharge	64. 0	0,0945	0,0825	2,076	"
Réalgar	67.26	0,0850	0,0791	2,454	2,420*
Spath perpendiculaire à l'axe	59. 0	0,0591	0,0606	1,675	1,654
Anthracite	59.42	0,0545	0,0548	1,720	"
Strass bleu foncé	57.53	0,0437	0,0492	1,597	"
Flint Mathiessen A	59.14	0,0349	0,0365	1,683	"
Acide arsénieux	59.24	0,0349	0,0332	1,692	"
Blende	67. 6	0,0420	0,0296	2,371	2,369
Flint Faraday B	60.16	0,0287	0,0285	1,755	"
Verre d'antimoine	63.34	0,0290	0,0258	2,013	2,010*
Borate de plomb	61.16	0,0266	0,0256	1,825	1,866
Bitume de Judée	57.38	0,0250	0,0252	1,579	"
Cornaline	56.53	0,0213	0,0245	1,534	"
Verre vert	56.46	0,0199	0,0218	1,527	"
Colle-forte	56.28	0,0184	0,0199	1,509	1,520*
Résine d'aloès	58.18	0,0181	0,0197	1,619	1,634
Diamant	67.30	0,0190	0,0180	2,434	2,439
Flint Guinant C	59.44	0,0180	0,0170	1,714	1,710*
Topaze	58.36	0,0154	0,0161	1,638	1,638
Strass incolore D	57 53	0,0135	0,0158	1,593	1,580*
Béryl perpendiculaire à l'axe	57.21	0,0133	0,0145	1,560	1,598
Flint E	58.12	0,0114	0,0120	1,613	1,614*
Grenat	60.30	0,0111	0,0110	1,767	"
Quartz	56.50	0,0102	0,0112	1,530	1,547
Succin	56.50	0,0098	0,0107	1,530	1,547
Diopside	54. 2	0,0095	0,0106	1,378	"
Strass vert	58.36	0,0084	0,0089	1,638	1,620*
Copal	56.48	0,0084	0,0092	1,528	1,535
Strass rose foncé	58.17	0,0083	0,0088	1,618	1,618*
Verre rouge	56. 8	0,0076	0,0085	1,490	"
Gomme arabique	56. 3	0,0071	0,0082	1,480	1,476
Flint E	57.40	0,0076	0,0082	1,579	1,574*
Alun	55.22	0,0065	0,0075	1,448	1,457
Verre	56. 5	0,0060	0,0075	1,487	"
Colophane	55.15	0,0086	0,0070	1,545	1,543
Substances neutres.					
Alun perpend. à l'axe de l'octaèd.	55. 0	0,0000	0,0000	1,428	"
Menilite	56. 0	0,0000	0,0000	1,482	"
Substances négatives.					
Silex résinite bleu	55.13	0,0052	0,0059	1,439	"
Fluorine	55.15	0,0084	0,0097	1,441	"
Hyalite	54 52	0,0064	0,0074	1,421	"

Conclusions.

Je me suis proposé, dans ce Mémoire, de montrer :

1°. Que la presque totalité des substances solides polarisent incomplétement la lumière ;

2°. Qu'elles transforment la polarisation rectiligne du faisceau incident en une polarisation elliptique ;

3°. Que la différence de phase des composantes du mouvement réfléchi, en passant par les incidences rasante, principale et normale, prend les valeurs 2π, $\frac{3\pi}{2}$, π ;

4°. Que les lois de la réflexion dépendent de deux constantes, dont l'une est l'indice de réfraction, l'autre le coefficient d'ellipticité ;

5°. Que toutes les substances dont l'indice de réfraction est supérieur à (1,46), avancent la phase du rayon composant polarisé dans le plan d'incidence ;

6°. Que toutes les substances ayant un indice plus petit retardent, au contraire, la phase de ce rayon ;

7°. Qu'il existe certains corps dont l'indice de réfraction est sensiblement égal à (1,46) pour lesquels il n'y a ni retard ni avance relatifs de la phase des deux composantes du rayon réfléchi, qui polarisent la lumière rectilignement, et forment le passage entre les deux catégories précédentes ;

8°. Que les formules proposées par M. Cauchy pour représenter la réflexion du diamant s'appliquent indistinctement à tous les corps de la nature, tandis que celles de Fresnel ne sont justifiées que dans le cas particulier de la polarisation rectiligne ;

9°. J'ai recherché, pour un grand nombre de substances, la valeur des deux constantes qui règlent la réflexion.

RECHERCHES SUR LES BASES ORGANIQUES VOLATILES;

PAR M. A.-W. HOFMANN,
Professeur au Collége royal de Chimie, à Londres.

TROISIÈME MÉMOIRE (1).

Action des chlorure, bromure et iodure de cyanogène sur l'aniline.

Mélaniline. — Le premier but de mes expériences au sujet de l'action du cyanogène sur l'aniline était la formation et l'étude d'une base organique correspondant à la chloraniline, à la bromaniline, à l'iodaniline et à la nitraniline.

Ces expériences ont démontré que le composé en question ne peut être obtenu de la manière indiquée, mais que le cyanogène se combine directement avec l'aniline.

La production de ce corps me parut cependant d'un intérêt suffisant, pour m'encourager à y appliquer quelques autres méthodes qui me faisaient espérer un résultat différent.

L'idée me vint naturellement d'essayer l'action du cyanogène combiné avec un élément possédant une grande affinité pour l'hydrogène. Il me semblait, en effet, pouvoir par là éliminer l'hydrogène, dont la place serait alors remplie par le cyanogène.

Le chlorure gazeux de cyanogène de M. Gay-Lussac et le bromure correspondant du même corps de M. Sérullas, me parurent être des composés propres à produire l'effet désiré.

---

(1) *Voyez* le premier Mémoire : Action du cyanogène sur l'aniline, la toluidine et la camidine, tome XXIV, page 67; et le second : Action de l'iode sur l'aniline, tome XXV, page 230 (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, 1848-1849).

Action du chlorure gazeux de cyanogène sur l'aniline. —Ce chlorure gazeux de cyanogène est obtenu, comme on le sait, soit en faisant passer un courant de chlore dans une solution d'acide cyanhydrique, soit par l'action du même gaz sur du cyanure de mercure humide.

Dans le cours de mes expériences, j'ai employé les deux méthodes; mais, comme j'ai bientôt reconnu que la présence de l'eau influait directement sur la nature des produits dérivés de l'aniline, j'ai généralement préféré la dernière de ces méthodes, qui donne le chlorure de cyanogène presque sec et dépouillé d'acide chlorhydrique.

En traitant l'aniline par le chlorure de cyanogène, on doit éviter la présence du chlore libre dans le gaz, ce qui compliquerait le procédé, en produisant simultanément de la trichloraniline et de l'acide chlorophénisique; il est donc important de mettre un petit excès de cyanure de mercure, et de ne pas commencer l'opération avant que les flacons, remplis préalablement de chlore, soient devenus parfaitement incolores.

Afin de me garantir du chlorure de cyanogène dont on ne peut supporter l'odeur pendant longtemps, le gaz traversait le liquide à saturer par le moyen d'un aspirateur ordinaire; le flacon de gaz communiquait à l'air par un tube très-étroit et effilé à la lampe. Par le moyen de ce simple appareil, le courant de gaz était facilement réglé, et je ne fus pas exposé un seul instant à l'influence de ce corps incommode (1).

Lorsque l'on fait passer de cette manière un courant de chlorure de cyanogène dans de l'aniline anhydre, l'action chimique est rendue à l'instant évidente par une élévation rapide de température; le gaz est absorbé avec une extrême

(1) En versant directement de l'aniline dans des flacons remplis de chlorure de cyanogène, l'on obtient un composé double. La purification de la nouvelle substance étant très-difficile, j'ai abandonné ce mode de préparation.

rapidité, le liquide acquiert une couleur brune, s'épaissit graduellement et finit par cristalliser en une masse dont la consistance croissante empêche le gaz de passer au travers. Pour compléter la réaction, on est obligé d'appliquer une douce chaleur, afin de conserver le corps à l'état liquide.

Par le refroidissement, l'aniline se convertit en une substance transparente, brunâtre, résineuse, adhérant solidement aux parois du vase. A la fin de l'opération, lorsque la masse commence à devenir consistante, l'absorption est très-ralentie, et une grande quantité de chlorure de cyanogène passe dans l'aspirateur. Pour éviter cette perte, j'ai ordinairement fait passer le gaz à travers trois larges éprouvettes, à moitié remplies d'aniline, et placées l'une à côté de l'autre.

La masse visqueuse constitue principalement le chlorhydrate d'une nouvelle base organique, que, pour des raisons que j'expliquerai plus bas, je propose d'appeler *mélaniline*.

Le chlorhydrate est toujours mêlé à un autre corps dont la quantité varie selon le degré d'humidité contenue dans le chlorure de cyanogène. La formation de cette nouvelle substance, dont je parlerai dans un autre Mémoire, empêche l'usage de la solution de chlorure de cyanogène, qui est obtenu par l'action du chlore sur une solution aqueuse d'acide cyanhydrique.

En traitant l'aniline par ce liquide, le produit principal de la réaction est cette seconde substance, dont nous parlions plus haut, tandis qu'on trouve à peine quelques traces de mélaniline.

Préparation de la mélaniline. — Lorsque l'opération a été continuée assez longtemps, le produit brut de l'action du chlorure de cyanogène sur l'aniline se dissout presque entièrement dans l'eau, sauf un petit nombre de gouttes brunes qui restent insolubles. On peut en faciliter la solu-

tion en faisant bouillir, et en ajoutant une petite quantité d'acide chlorhydrique. Si, après avoir fait filtrer le liquide, on ajoute de l'ammoniaque, ou mieux une solution de potasse à la liqueur filtrée, une masse blanche et visqueuse se précipite et se solidifie presque de suite en un corps dur cristallisé. Si le traitement par le chlorure de cyanogène n'a pas été complet, la solidification ne s'opère que graduellement, l'alcaloïde précipité étant mêlé à de l'aniline non décomposée.

Pour purifier la mélaniline brute, on sépare le précipité du chlorure de potassium par un lavage à l'eau froide, et on le fait cristalliser une ou deux fois dans une liqueur composée d'eau et d'alcool à volumes égaux. La solution bouillante, en se refroidissant, laisse déposer la base cristallisée en lames blanches d'une pureté parfaite.

Composition de la mélaniline. — L'analyse de cette base ne m'offrit aucune difficulté; la mélaniline elle-même, aussi bien que tous ses dérivés brûlant avec une grande facilité. Les échantillons de cette base, ses sels et ses produits de décomposition ont été desséchés à une température de 100°,6.

En brûlant la mélaniline au moyen de l'oxyde de cuivre, on a obtenu les nombres suivants :

I. 0^{gr},2414 de mélaniline ont donné 0,6500 d'acide carbonique et 0,1382 d'eau.

II. 0^{gr},3423 de mélaniline ont donné 0,9290 d'acide carbonique et 0,2013 d'eau.

III. 0^{gr},2258 de mélaniline ont donné 0,6104 d'acide carbonique et 0,1333 d'eau.

IV. 0^{gr},2282 de mélaniline ont donné 0,6180 d'acide carbonique et 0,1277 d'eau.

Ces nombres mènent à la composition suivante pour 100:

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	73,44	74,01	73,72	73,85
Hydrogène.....	6,36	6,53	6,55	6,21

L'azote a été déterminé selon la méthode de Bunsen; on a obtenu les résultats suivants :

		Vol. corrigé du gaz humide.	Tempér. C.	Barom.
	mm		o	mm
Niveau du mercure dans la cuve.	260,0	»	»	»
Niveau du mercure dans le tube.	118,0	116,7	13,6	733,7
Hauteur du mercure.........	142,0			
Volume du gaz sec et ramené à 0° C. et à 1 000mm barométr.	64,49			

Après l'absorption de l'acide carbonique :

		Vol. corrigé d'azote sec.	Tempér.	Baromètre
	mm		o	mm
Niveau du mercure dans la cuve.	261,0	»	»	»
Niveau du mercure dans le tube.	16,4	14,2	13,3	735,4
Hauteur du mercure..........	244,6			
Valeur sec d'azote amené à 0° C. et à 1 000mm barométriques..	6,64			

Rapport des équivalents de carbone et des équivalents d'azote :

$$64,49 - 6,64 : 6,64 = 100 : 11,48.$$

En prenant pour point de départ ce chiffre moyen de carbone trouvé (73,75), ce rapport conduit à 19,75 pour 100 d'azote.

La composition centésimale ainsi que l'analyse de différents sels conduisent à la formule suivante pour la mélaniline :

$$C_{26}\,H_{12}\,Az_3,$$

ainsi qu'on peut le voir par le tableau qui suit :

	Théorie.		Moy. des expériences.
26 éq. de carbone....	156	73,93	73,75
13 éq. d'hydrogène...	13	6,16	6,41
3 éq. d'azote.......	42	19,91	19,75
1 éq. de mélaniline..	211	100,00	99,91

Cette formule a été contrôlée par de nombreuses déterminations du poids atomique.

La moyenne de quatre analyses successives, exécutées sur un sel double de platine bien cristallisé, est 23,48 pour 100 de platine.

Cinq déterminations de l'or dans un sel double semblable ont donné 35,714 pour 100 d'or.

Équivalent déduit du sel de platine......	214,02
Équivalent déduit du sel d'or...........	211,04
	212,58
Équivalent théorique.................	211,00

On ne peut espérer une coïncidence plus parfaite.

La formule que j'ai donnée ci-dessus pour la mélaniline explique le mode de formation de ce nouveau corps d'une manière très-satisfaisante. Il est manifeste, au premier coup d'œil, que la mélaniline est produite par la fusion de deux atomes d'aniline, qui ont perdu 1 équivalent d'hydrogène sous la forme d'acide chlorhydrique, et se sont simultanément assimilé une quantité proportionnelle de cyanogène :

$$\underbrace{2\,C_{12}H_7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C_2AzCl}_{\text{Chlorure de cyanogène.}} = \underbrace{C_{26}H_{13}Az_3.HCl.}_{\text{Chlorhydrate de mélaniline.}}$$

Si l'on débarrasse le chlorure de cyanogène de la petite quantité d'humidité qu'il apporte des flacons dans lesquels il a été préparé, en le faisant passer à travers un tube de chlorure de calcium, on trouve que la masse entière de l'aniline est convertie en chlorhydrate de mélaniline, conformément à l'équation ci-dessus. Les cristaux qui se sont formés au commencement de la réaction sont de chlorhydrate d'aniline, qui sont graduellement convertis en chlorhydrate de mélaniline.

D'après la manière dont il est formé, l'atome de la base nouvelle peut être considéré comme une combinaison in-

time de l'aniline avec de la cyanilide, et la formule de ce nouveau composé peut s'écrire ainsi :

$$C_{26}H_{13}Az_{3} = \underbrace{C_{12}H_{6}AzCy}_{\text{Cyanilide.}}, \quad \underbrace{C_{12}H_{7}Az.}_{\text{Aniline.}}$$

On n'a pas encore trouvé un composé d'ammoniaque correspondant, mais il est évident qu'il existe une certaine analogie entre ce nouveau corps et la mélamine découverte par M. Liebig.

Le dernier alcaloïde peut être considéré comme un composé dans lequel se sont condensés 3 équivalents d'amide de cyanogène dans 1 seul atome de base :

$$\underbrace{3(H_2Az, C_2Az)}_{\text{Amide de cyanogène.}} = \underbrace{C_6H_6Az_6.}_{\text{Mélamine.}}$$

La base de l'aniline, correspondant exactement à la mélamine, aurait la formule

$$C_{42}H_{18}Az_6,$$

ainsi qu'on le voit par l'équation suivante :

$$3(C_{12}H_5Az, C_2Az) = C_{42}H_{18}Az_6.$$

Dans ce nouveau corps, nous avons un tiers de l'anilo-mélamine uni à 1 équivalent d'aniline :

$$\frac{C_{42}H_{18}Az_6}{3} + C_{12}H_7Az = C_{26}H_{13}Az_3.$$

C'est une base conjuguée, qui ne sature que 1 équivalent d'acide.

Le nom de *mélaniline,* que j'ai adopté, est un nom convenable, mais seulement provisoire, et auquel on en substituera un autre plus rationnel, lorsque nos idées sur le mode de combinaison des éléments de ce corps seront mieux fondées.

Propriétés de la mélaniline. — Cette base, lorsqu'elle est pure, cristallise en lames blanches, dures, friables, qui

acquièrent une légère teinte rouge si, étant encore humides, elles sont exposées à l'air.

Les cristaux sont sans odeur, mais ils ont un goût amer (particulièrement lorsqu'ils sont dans une solution d'alcool). Ils fondent à une température d'environ 120 à 130 degrés centigrades, en une huile légèrement colorée, qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse cristalline. Si, cependant, on élève la température à 140 ou 150 degrés centigrades, une décomposition s'effectue; il se dégage de l'aniline incolore, et l'on n'obtient dans la cornue qu'une masse amorphe, transparente, légèrement brune. Je reviendrai sur cette décomposition remarquable dans un autre Mémoire.

Les cristaux de mélaniline surnagent à la surface de l'eau; mais, lorsqu'ils sont fondus, la base tombe au fond du vase.

La mélaniline est légèrement soluble dans l'eau froide; elle est un peu plus soluble dans l'eau bouillante, et alors, en refroidissant, elle cristallise en petites lames. L'alcool et l'éther dissolvent la base avec une grande facilité, comme le font aussi l'esprit-de-bois, l'acétone, le bisulfure de carbone et les huiles grasses volatiles.

La mélaniline cristallise mieux dans un mélange bouillant d'eau et d'alcool, dans lequel ce dernier liquide prédomine; en faisant refroidir graduellement la base, la solution se dépose en longues aiguilles blanches. La mélaniline n'a qu'une action très-faible sur les couleurs végétales: elle ne change nullement la teinture jaune de curcuma, et elle ne bleuit que très-légèrement le papier de tournesol rougi. Les solutions des sels de mélaniline ne colorent pas le bois de sapin.

L'acide chromique n'exerce pas sur ce corps l'effet qu'il produit sur les sels d'aniline. Une solution de mélaniline peut être chauffée jusqu'à ébullition avec de l'acide chromique étendu d'eau, sans qu'aucune réduction de l'acide soit sensible; cependant, si l'on continue l'ébullition, la

base est attaquée graduellement. Une solution d'hypochlorite de chaux ne produit pas non plus la couleur violette caractéristique de l'aniline.

A cause du peu de solubilité de la mélaniline dans l'eau, les solutions aqueuses de cette base ne donnent des précipités qu'avec un petit nombre de réactifs. Les sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer ne sont pas précipités; la solution de sulfate de zinc est troublée légèrement. Le sulfate de cuivre, le nitrate d'argent et le protochlorure de mercure forment des précipités floconneux qui sont des composés doubles. Parmi ces différents précipités, je n'ai examiné que celui qui est produit par le nitrate d'argent.

Combinaisons de la mélaniline.—La mélaniline se dissout facilement dans tous les acides avec un léger dégagement de chaleur, et forme, avec la plupart d'entre eux, des sels cristallisables, incolores ou légèrement colorés en rouge, qui sont susceptibles d'une double décomposition.

Les sels neutres de mélaniline n'ont aucune action sur le papier de tournesol rougi. Ils sont entièrement analogues aux sels ammoniacaux. Les solutions de ces sels (qui tous ont un goût très-amer) se décomposent par l'ammoniaque, et mieux encore par la potasse ou la soude : la mélaniline forme alors un précipité d'un blanc brillant qui cristallise presque immédiatement.

Les carbonates alcalins précipitent aussi la base avec dégagement d'acide carbonique.

Quant à ce qui regarde ses propriétés basiques, la mélaniline se rapproche beaucoup de l'aniline; les sels d'aniline ne sont pas décomposés par la mélaniline, et réciproquement l'aniline n'a aucune action sur les sels de l'autre base.

Afin de vérifier la formule de la mélaniline, j'ai soumis plusieurs de ses sels à une étude approfondie.

Sulfate de mélaniline. — Ce sel cristallise, peu de temps après que le mélange a été fait, en lames rhomboïdales qui se groupent en étoiles. Ces cristaux sont peu solubles dans

l'eau froide; ils le sont un peu plus dans l'eau bouillante. Ils se dissolvent aussi dans l'alcool et l'éther.

La détermination de l'acide sulfurique a donné le résultat suivant :

$0^{gr},3585$ de sulfate de mélaniline desséchée à 100 degrés centigrades ont donné $0^{gr},1572$ de sulfate de baryte correspondant à 18,42 pour 100 d'acide sulfurique hydraté. Ce qui conduit à la formule

$$C_{26}H_{13}Az_3, HSO_4.$$

	Théorie.		Expérience.
1 éq. de mélaniline..........	211	81,16	»
1 éq. d'ac. sulfurique hydraté..	49	18,84	18,42
1 éq. de sulfate de mélaniline..	260	100,00	

Nitrate de mélaniline. — Ce composé est celui de tous les sels de mélaniline, qui cristallise le plus facilement; il se dépose, par le refroidissement, en aiguilles, et d'une manière presque complète.

Le nitrate est soluble dans l'alcool, mais à peine dans l'éther. C'est un composé très-stable; seulement, quand il est exposé à l'air, il y acquiert une teinte rougeâtre.

L'analyse de ce sel conduit à la formule

$$C_{26}H_{13}Az_3, HAzO_6.$$

Par la combustion avec de l'oxyde de cuivre, on a obtenu les nombres suivants :

$0^{gr},2831$ de nitrate de mélaniline ont donné 0,5872 d'acide carbonique et 0,1318 d'eau.

	Théorie.		Expériences.
26 éq. de carbone...........	156	56,93	56,57
14 éq. d'hydrogène..........	14	5,10	5,17
4 éq. d'azote..............	56	20,43	»
6 éq. d'oxygène...........	48	17,54	»
1 éq. de nitrate de mélaniline.	274	100,00	

Bioxalate de mélaniline. — Ce composé est en tout semblable, quant à l'apparence, au sulfate de mélaniline. Les cristaux sont difficilement solubles dans l'eau et dans l'alcool à froid, mais ils s'y dissolvent facilement à la température de l'ébullition.

Ils sont presque insolubles dans l'éther. Ce sel, lorsqu'il est chauffé, dégage des torrents d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, pendant que de l'aniline distille, accompagnée de ce même corps d'odeur irritante dont j'ai eu occasion de parler dans la description de la cyaniline. Vers la fin de l'opération, le col de la cornue se tapisse d'aiguilles blanches et longues, et il y reste un résidu transparent semblable à celui qu'on obtient en chauffant la mélaniline. L'analyse démontre que ce sel est un bioxalate.

I. $0^{gr},5560$ de bioxalate de mélaniline précipité par l'ammoniaque et le chlorure de calcium ont donné 0,1840 de carbonate de chaux.

II. $0^{gr},491$ de sel ont donné 1,0866 d'acide carbonique et 0,2302 d'eau.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent à la formule

$$C_{26}H_{13}Az_3, HC_2O_4, HC_2O_4.$$

En effet, on a :

	Théorie.		Expér. I.
1 éq. de mélaniline...............	211	70,10	»
2 éq. d'acide oxalique hydraté.....	90	29,90	29,73
1 éq. de bioxalate de mélaniline...	301	100,00	

	Théorie.		Expér. II.
30 éq. de carbone................	180	59,80	60,35
15 éq. d'hydrogène..............	15	4,98	5,20
3 éq. d'azote..................	42	13,95	»
8 éq. d'oxygène..............	64	21,27	»
1 éq. de bioxalate de mélaniline...	301	100,00	

Phosphate de mélaniline. — Ce sel est très-soluble et cristallise lentement. Je ne l'ai pas analysé.

Chlorhydrate de mélaniline. — Ce sel est le plus soluble de tous les sels de mélaniline.

La solution de la base dans l'acide chlorhydrique ne cristallise pas par la simple évaporation à l'air libre. Lorsqu'il est évaporé au-dessus de l'acide sulfurique, ou au bain-marie, il sèche et se change en une substance gommeuse qui ne cristallise que très-lentement; de là la difficulté d'obtenir ce sel dans un état convenable pour l'analyse. J'ai essayé de déterminer sa composition en constatant l'accroissement de poids que l'on observe en dissolvant la base dans de l'acide chlorhydrique et en la desséchant. Il paraîtrait, cependant, que l'excès total de l'acide ne peut être expulsé par cette méthode. J'ai obtenu, dans une expérience de ce genre, 16 pour 100 d'acide chlorhydrique au lieu de 14,74, ce qui correspondrait à la formule

$$C_{26}H_{13}Az_3, HCl.$$

Bromhydrate de mélaniline. — Ce sel, quoique très-soluble, l'est cependant moins que l'hydrochlorate; on l'obtient sans difficultés, en masses étoilées d'aiguilles. De même que le sel correspondant de cyaniline, il est moins soluble dans l'acide bromhydrique concentré que dans l'eau.

L'analyse de ce sel nous conduit à la formule

$$C_{26}H_{13}Az_3, HBr.$$

$0^{gr},3494$ de bromhydrate de mélaniline ont donné 0,2252 de bromure d'argent.

	Théorie.		Expér.
1 éq. de mélaniline...........	211,00	72,70	»
1 éq. d'acide bromhydrique.....	79,26	27,30	27,42
1 éq. de bromhydrate de mélanil.	290,26	100,00	

Iodhydrate de mélaniline. — Une solution concentrée

d'acide iodhydrique convertit la base en une huile jaune, qui tombe au fond du vase et se solidifie, peu après, en une masse cristalline.

Ce sel est soluble dans l'eau bouillante; en se refroidissant, il se sépare encore en gouttes huileuses qui ne se solidifient que lentement. Il est aussi soluble dans l'alcool. Au contact de l'air, il se décompose rapidement, en abandonnant de l'acide iodhydrique.

La matière employée dans l'analyse suivante a été décomposée superficiellement; de là une légère perte d'iode.

0gr,6727 d'iodhydrate de mélaniline ont donné 0,4575 d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, s'accordent avec la formule

$$C_{26}H_{13}Az_3HI.$$

En effet, on a :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de mélaniline.............	211,00	62,36	»
1 éq. d'acide iodhydrique........	127,36	37,64	36,96
1 éq. d'iodhydrate de mélaniline.	338,36	100,00	

Fluorhydrate de mélaniline. — Ce sel s'obtient facilement en dissolvant de la mélaniline dans de l'acide fluorhydrique étendu d'eau. Il forme de beaux cristaux, qui cependant sont légèrement teintés de rouge. Il est assez soluble dans l'eau, moins dans l'alcool.

Bichlorure de platine et mélaniline. — Le bichlorure de platine produit dans une solution de chlorhydrate de mélaniline, un précipité jaune pâle, légèrement cristallin. La solution filtrée dépose, peu de temps après, des cristaux réguliers d'un jaune orange. Ces derniers ont la même composition que le précipité.

Ce sel de platine est légèrement soluble dans l'eau bouillante; par le refroidissement, il se dépose des cristaux

jaunes de même substance. Il est moins soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

L'analyse des échantillons de préparations différentes a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},5585 de sel de platine brûlés avec du chromate de plomb ont donné 0,7621 d'acide carbonique et 0,1836 d'eau.

II. 0^{gr},6875 de sel de platine brûlés avec de la chaux, dissous dans de l'acide nitrique et précipités par le nitrate d'argent, ont donné 0,7085 de chlorure d'argent.

III. 0^{gr},3707 de sel de platine ont donné 0,0871 de platine.

IV. 0^{gr},5030 de sel de platine ont donné 0,1187 de platine.

V. 0^{gr},2670 de sel de platine ont donné 0,0623 de platine.

Les analyses suivantes ont été faites avec le sel cristallisé :

VI. 0^{gr},3697 de sel de platine ont donné 0,0871 de platine.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	37,21	»	»	»	»	»
Hydrogène.	3,65	»	»	»	»	»
Chlore.....	»	25,49	»	»	»	»
Platine....	»	»	23,49	23,59	23,33	23,53

et s'accordent avec la formule

$$C_{26}H_{13}Az_3, HCl, PtCl_2.$$

En effet, on a :

	Théorie.		Expériences.
26 éq. de carbone........	156,00	37,39	37,21
14 éq. d'hydrogène........	14,00	3,35	3,65
3 éq. d'azote............	42,00	10,09	»
3 éq. de chlore..........	106,50	25,52	25,49
1 éq. de platine.........	98,68	23,65	23,48
1 éq. de sel de platine.....	417,18	100,00	

Trichlorure d'or et mélaniline. — En mêlant une solution modérément concentrée de chlorhydrate de mélaniline avec du trichlorure d'or, le liquide prend aussitôt une couleur jaune foncé, et devient trouble et opaque. Après quelque temps, le liquide redevient limpide, et dépose des cristaux ayant la forme de belles aiguilles couleur d'or. Si la solution de chlorhydrate est concentrée, le trichlorure d'or produit un précipité jaune très-abondant. Ce sel se dissout difficilement dans l'eau, plus facilement dans l'alcool; il est très-soluble dans l'éther.

Si l'on agite le précipité suspendu dans l'eau avec de l'éther, l'on obtient une solution éthérée de ce sel d'un jaune foncé, et qui nage à la surface du liquide décoloré. Si on laisse évaporer spontanément cette solution, le sel tombe au fond de l'eau, dans un certain état de concentration, sous la forme de gouttes huileuses d'une couleur rouge, qui se solidifient peu de temps après en beaux prismes à quatre pans.

L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},6791$ de sel d'or m'ont donné 0,7125 d'acide carbonique et 0,1635 d'eau.

II. $0^{gr},215$ de sel d'or m'ont donné 0,0765 d'or.

III. $0^{gr},8259$ de sel d'or m'ont donné 0,2956 d'or.

Dans les analyses II et III, le sel fut employé à l'état de précipité; les expériences suivantes furent faites avec le sel cristallisé par l'éther :

IV. $0^{gr},2785$ de sel d'or m'ont donné 0,0995 d'or.

V. $0^{gr},3374$ de sel d'or m'ont donné 0,1207 d'or.

VI. $0^{gr},3663$ de sel d'or m'ont donné 0,1309 d'or.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	28,61	»	»	»	»	»
Hydrogène.	2,67	»	»	»	»	
Or........	»	35,58	35,79	35		

et s'accordent avec la formule

$$C_{26}H_{13}Az_3, HCl, AuCl_3.$$

En effet, on a :

	Théorie.		Expériences.
26 éq. de carbone.....	156,00	28,32	28,61
14 éq. d'hydrogène ...	14,00	2,54	2,67
3 éq. d'azote..	42,00	7,62	»
4 éq. de chlore......	142,00	35,81	»
1 éq. d'or..........	196,66	35,71	35,71
1 éq. de sel d'or.....	550,66	100,00	

Nitrate d'argent et mélaniline. — En mêlant une solution alcoolique de mélaniline avec du nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc, qui adhère fortement aux parois du vase sous la forme d'une matière résineuse. On recueille cette masse avec une spatule de verre, et on la réduit en poudre avec de l'alcool, afin d'ôter l'excès de mélaniline. On la lave alors avec de l'alcool. En essayant de faire cristalliser une portion de cette substance dans une dissolution alcoolique, elle se décompose, et une partie de l'argent se sépare à l'état métallique. On peut obtenir le même corps en cristaux durs et ronds, en mêlant une solution alcoolique de mélaniline avec du nitrate d'argent. Le liquide reste limpide pendant quelques heures, il dépose alors lentement le composé II.

Ces deux préparations brûlent avec une très-grande difficulté.

I. $0^{gr},2492$ de sel d'argent ont donné 0,043 d'argent métallique.

II. $0^{gr},320$ de sel d'argent ont donné 0,057 d'argent métallique.

Ces expériences, traduites en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Argent.......	17,41	17,8

La quantité d'argent trouvée correspond à la formule

$$2(C_{26}H_{13}Az_3), Ag Az O_6.$$

	Théorie.		Expérience.
2 éq. de mélaniline.....	422	72,28	»
1 éq. d'argent.........	108	18,24	17,61
1 éq. AzO_6...........	62	10,47	»
1 éq. de sel d'argent....	592	100,47	

Je n'ai pas eu le temps de confirmer pâr d'autres expériences cette composition peu ordinaire.

Le chlorure de mercure donne un précipité blanc dans les solutions de mélaniline. Il est facilement soluble dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Par l'évaporation spontanée, cette solution dépose de longues aiguilles blanches.

Métamorphoses de la mélaniline.—Les pages suivantes contiennent quelques observations sur les transformations de la mélaniline lorsqu'elle est exposée à l'action des agents de décomposition. Ces métamorphoses, cependant, présentent une si grande diversité, les dérivés de la mélaniline sont si nombreux, que ces observations ne doivent être considérées que comme un premier pas vers cette partie de l'histoire de cette base.

Aussitôt que je le pourrai, j'espère revenir sur ce sujet.

Action du chlore sur la mélaniline; dichloromélaniline.—D'après l'altération profonde que l'on voit s'opérer dans les molécules de l'aniline lorsqu'elle est soumise à l'influence du chlore, on aurait dû espérer une action encore plus puissante de cet agent sur la mélaniline, ce corps étant évidemment un composé d'un ordre supérieur. Il ne me parut pas impossible que cette réaction pût jeter quelque [illegible]itable manière dont sont combinés les [illegible]iline. Cet espoir n'a pas été jusqu'à [illegible] du chlore, du moins autant que je [illegible]'un simple cas de substitution.

Si l'on mêle une solution de chlorhydrate de mélaniline avec un excès d'eau chlorée, la base se précipite entièrement sous une forme résineuse qui se solidifie promptement, sans montrer aucun indice de cristallisation. Le liquide filtré n'est plus précipité par la potasse. Le corps résineux est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool; il n'agit ni comme base, ni comme acide.

Je ne l'ai pas analysé, mais ses caractères généraux me le font considérer comme un produit de substitution.

Si l'on ajoute de l'eau chlorée, graduellement et en petite quantité, à une dissolution de chlorhydrate de mélaniline, le liquide devient trouble après chaque addition, mais se clarifie aussitôt par l'agitation. Le point est facilement atteint, lorsque la masse résineuse qui se précipite ne se dissout plus par l'agitation. Or, si la solution est filtrée et évaporée jusqu'à ce qu'il se forme à la surface des pellicules, elle dépose, en se refroidissant, des groupes étoilés d'aiguilles blanches; si l'on pousse l'évaporation trop loin, il se précipite une huile jaune qui se solidifie, par le refroidissement, en une masse cristalline.

Ces cristaux sont le chlorhydrate d'une base chlorée, que je propose d'appeler *dichloromélaniline*. Ils sont facilement solubles dans l'éther, et assez dans l'alcool, mais ils ne se dissolvent que difficilement dans l'eau. L'ammoniaque précipite la base de la solution chlorhydrique sous la forme d'une substance blanche, brillante, floconneuse et cristallisant par l'alcool en lames dures. Je n'ai analysé ni le chlorhydrate, ni la base elle-même, parce que j'ai examiné soigneusement le composé bromé correspondant. Mais l'analyse du sel de platine, que je donnerai plus bas, prouve indubitablement que le corps en question est de la dichloromélaniline,

$$C_{26} \left\{ \begin{matrix} H_{11} \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} Az_3.$$

Bichlorure de platine et dichloromélaniline. — Une so-

lution de chlorhydrate forme avec du bichlorure de platine un précipité d'un beau jaune orange, qui se purifie aisément en le lavant avec de l'éther.

L'analyse de ce composé m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},3435$ de sel de platine brûlés au moyen du chromate de plomb ont donné 0,40399 d'acide carbonique et 0,785 d'eau.

$0^{gr},1776$ de sel de platine ont donné 0,0400 de platine.

La composition en centièmes déduite de ces expériences s'accorde avec la formule

$$C_{26} \left\{ \begin{matrix} H_{11} \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} Az_3, HCl, PtCl_2,$$

ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

	Théorie.		Expér.
26 éq. de carbone.............	156,00	32,08	32,06
12 éq. d'hydrogène...........	12,00	2,46	2,54
3 éq. d'azote................	42,00	8,63	»
5 éq. de chlore..............	177,50	36,54	»
1 éq. de platine.............	98,68	20,29	20,24
1 éq. de bichlorure de platine et de dichlorométaniline.....	486,18	100,00	

Action du brome sur la mélaniline. — Les phénomènes observés en traitant une solution de chlorhydrate de mélaniline avec du brome, sont très-semblables à ceux obtenus par le chlore.

Les cristaux blancs que l'on obtient en faisant évaporer la solution, sont le chlorhydrate d'une nouvelle base bromée.

Dibromomélaniline. — Si l'on ajoute de l'ammoniaque à la solution du sel dont nous venons de parler, il se forme une masse cristalline blanche qui, redissoute dans l'alcool bouillant, se sépare en écailles blanches.

Ces cristaux sont de la dibromomélaniline,

$$C_{26} \left\{ \begin{matrix} H_{11} \\ Br_2 \end{matrix} \right\} Az_3,$$

ainsi que le prouve l'analyse suivante :

$0^{gr},3980$ de la base brûlés par du chromate de plomb m'ont donné 0,6180 d'acide carbonique et 0,1000 d'eau.

	Théorie.		Expériences.
26 éq. de carbone.......	156,00	42,67	42,37 (*)
11 éq. d'hydrogène.....	11,00	3,00	2,80
3 éq. d'azote..........	42,00	11,49	»
2 éq. de brome........	156,52	42,84	»
1 éq. dibromomélaniline.	365,58	100,00	

La dibromomélaniline est à peu près insoluble dans l'eau; cependant l'alcool et l'éther la dissolvent facilement. Ces solutions ont une saveur très-amère.

Lorsqu'il est chauffé, ce corps se conduit comme la mélaniline.

En élevant la température au-dessus du point de fusion de la base, il se dégage une vapeur incolore, qui se condense dans le col de la cornue en un liquide presque incolore, se solidifiant peu de temps après en une masse cristalline légèrement jaunâtre. Ces cristaux sont de la bromaniline pure. Il reste dans la cornue une masse résineuse, d'une apparence tout à fait semblable au résidu de la distillation de la mélaniline.

Cette décomposition, qui nous donne une méthode pour obtenir la bromaniline et aussi la chloraniline, offre assez d'intérêt; ces substances n'ayant pu, jusqu'à présent, être préparées que par le moyen de l'action des alcalis sur l'isatine chlorée ou bromée.

(*) Le manque d'hydrogène fut occasionné par l'absorption du bouchon qui avait été conservé trop froid pendant la combustion.

Je n'ai analysé que le chlorhydrate et le composé platinique de la dibromomélaniline.

Chlorhydrate de dibromomélaniline. — Cette substance cristallise en aiguilles formant des groupes d'étoiles, d'un éclat soyeux, qui atteignent quelquefois la longueur de 1 centimètre. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau, et se fondent à 100 degrés en une huile jaune, qui se transforme, en se refroidissant, en une masse cristallisée solide.

L'analyse de ce corps m'a donné les résultats suivants :

0gr,2866 de chlorhydrate de dibromomélaniline m'ont donné 0,1038 de chlorure d'argent.

Ce qui correspond à 9,2 pour 100 d'acide chlorhydrique.

La formule

$$C_{26} \left\{ \begin{matrix} H_{11} \\ Br_2 \end{matrix} \right\} N_{3}, HCl$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de dibromomélaniline......	365,52	90,92	»
1 éq. d'acide chlorhydrique......	36,50	9,00	9,21
1 éq. de chlorhydrate de dibromomélaniline.............	402,02	100,00	

Bichlorure de platine et dibromomélaniline. — L'on obtient, en mélangeant une solution bouillante de chlorhydrate de dibromomélaniline avec une solution concentrée de bichlorure de platine, un précipité jaune-orange, qui, en se refroidissant, cristallise en très-belles écailles d'une couleur d'or. Ce sel est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'éther et un peu plus soluble dans l'alcool.

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,3740 de sel de platine m'ont donné 0,3768 d'acide carbonique et 0,0781 d'eau.

II. 0gr,2220 de sel de platine m'ont d

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent à la composition suivante :

	I.	II.
Carbone.	27,45	»
Hydrogène.	2,32	»
Platine.	»	17,11

qui s'accorde avec la formule

$$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\Br_{2}\end{matrix}\right\}Az_{3}, HCl, PtCl_{2}.$$

En effet, on a :

	Théorie.		Expér.
26 éq. de carbone.	156,00	27,28	27,45
12 éq d'hydrogène.	12,00	2,09	2,32
3 éq. d'azote.	42,00	7,38	»
2 éq. de brome.	156,52	27,37	»
3 éq. de chlore.	106,50	18,62	»
1 éq. de platine.	98,68	17,86	17,11
1 éq. de bichlorure de platine et de dibromomélaniline.	571,70	100,00	

J'ai essayé d'arrêter l'action du brome, afin d'obtenir un corps contenant seulement 1 équivalent de brome, en traitant une solution de chlorhydrate de mélaniline par de petites quantités de brome, et en ajoutant l'ammoniaque longtemps avant que le précipité produit par le brome soit permanent; de cette manière, l'on obtient un précipité qui contient une plus petite quantité de brome.

J'ai converti plusieurs de ces précipités en sels de platine : ces sels laissent, en brûlant, des quantités de platine variables, mais qui se rapprochent beaucoup de celles que contiendrait le sel platinique de monobromomélaniline. Je n'ai pas, cependant, assez varié l'expérience pour annoncer l'existence d'un tel corps, les produits en question ne présentant pas un caractère suffisamment défini pour garantir une telle affirmation.

Ces précipités auraient pu être aussi bien des mélanges des sels platiniques de mélaniline pure et de dibromomélaniline. La mélaniline étant formée de 2 équivalents d'aniline, il reste à savoir si l'action du brome peut se limiter à l'élimination d'un seul équivalent d'hydrogène.

En traitant la mélaniline par un excès de brome, le produit de la substitution devient de moins en moins basique; à la fin, un corps résineux indifférent se forme. Je ne l'ai pas analysé. C'est probablement une substance correspondante à la tribromomélaniline, contenant 6 équivalents de brome. La propriété de cristalliser qui appartient à ces substances décroît très-rapidement, et il devient tout à fait impossible de les séparer complétement les unes des autres. Je ferai cependant mention de l'expérience suivante.

Une solution de chlorhydrate de mélaniline, traitée par le brome jusqu'à ce qu'elle eût déposé des cristaux de chlorhydrate de dibromomélaniline, fut encore soumise à l'action du brome. Pendant l'évaporation, des gouttes huileuses d'un jaune transparent se séparèrent, et se solidifièrent peu de temps après en une masse légèrement cristalline, qui, dissoute dans l'alcool, donna, avec du bichlorure de platine, un précipité résineux qui devint aussi graduellement cristallin. Afin de le purifier, on le fit dissoudre dans une grande quantité d'alcool bouillant, dont il se sépara, par le refroidissement, en croûtes cristallines.

D'après la détermination du platine, ces cristaux seraient le sel platinique de tribromomélaniline,

$$C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\Br_3\end{matrix}\right\}Az_3.$$

$0^{gr},3824$ de sel platinique laissèrent 0,0574 de platine, ce qui donne 15 pour 100 de platine. Le calcul exige 15,25 pour 100.

Il faut cependant d'autres expériences pour prouver l'existence d'un tel corps.

Action de l'iode sur la mélaniline. — Je n'ai pas réussi à préparer de la mélaniline diiodée par l'action de l'iode sur la mélaniline.

Une solution de chlorhydrate de mélaniline, traitée par un excès d'iode, dépose une masse noire et visqueuse.

Si le chlorhydrate est mêlé graduellement avec de petites quantités d'une solution alcoolique d'iode, il se forme le même précipité, mais la base restant dans la solution est de la mélaniline non altérée.

On peut, cependant, obtenir la diiodomélaniline, en traitant une solution éthérée d'iodaniline par le chlorure de cyanogène. En faisant passer ce gaz dans la solution, il se dépose un précipité cristallin, qui n'est autre chose que du chlorhydrate d'iodaniline. En continuant l'opération, ces cristaux disparaissent, et le tout se convertit graduellement en une masse résineuse de chlorhydrate de diiodomélaniline qui cristallise lentement.

La formation de ce corps se représente par l'équation suivante :

$$\underbrace{2\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\ I\end{matrix}\right\}Az\right)}_{\text{Iodaniline.}} + \underbrace{C^2AzCl}_{\text{Chlorure de cyanogène.}} = \underbrace{C_{26}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\ I_2\end{matrix}\right\}Az_3, HCl.}_{\text{Chlorhydrate de diiodomélaniline.}}$$

Le chlorhydrate de diiodomélaniline ressemble beaucoup aux sels correspondants des bases chlorées et bromées. Il est très-peu soluble, et se sépare de la solution bouillante en gouttes huileuses, qui se convertissent très-lentement en belles houppes blanches.

Je n'ai pas poussé plus loin l'examen de ce sel.

Si l'on traite le chlorhydrate par l'ammoniaque, ou mieux par la potasse, la diiodomélaniline se sépare et forme un précipité blanc qui cristallise dans une dissolution alcoolique, quoique moins parfaitement que les produits correspondants obtenus par le chlore et le brome.

La combustion de ce composé fournit un léger excès

d'hydrogène, probablement à cause d'une petite quantité d'iode, qui avait été portée dans le tube à chlorure de calcium.

0gr,3255 de diiodomélaniline ont donné 0,4046 d'acide carbonique et 0,0795 d'eau.

La formule

$$C_{26} \left\{ \begin{matrix} H_{11} \\ I_2 \end{matrix} \right\} Az_3$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Expér.
26 éq. de carbone...........	156,00	33,78	33,90
11 éq. d'hydrogène.........	11,00	2,37	2,71
2 éq. d'iode..............	252,72	54,76	»
3 éq. d'azote..............	42,00	9,09	»
1 éq. diiodomélaniline......	461,72	100,00	

Bichlorure de platine et diiodomélaniline. — Pour m'assurer de la vérité de l'analyse ci-dessus, j'ai préparé le sel platinique de la base iodée. Il ressemble aux sels platiniques des bases chlorées et bromées, quoiqu'il soit moins cristallisable.

L'analyse de ce sel m'a donné les nombres suivants :

I. 0gr,2580 de sel de platine m'ont donné 0,2195 d'acide carbonique et 0,0490 d'eau.

II. 0gr,1310 de sel de platine m'ont donné 0,0192 de platine.

III. 0gr,2315 de sel de platine m'ont donné 0,0340 de platine.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.........	23,20	»	»
Hydrogène.......	2,11	»	»
Platine.........	»	14,66	14,68

et s'accordent avec la formule

$$C_{26} \left\{ \begin{matrix} H_{11} \\ I_2 \end{matrix} \right\} Az_3,\ HCl.PtCl_2.$$

En effet, on a :

	Théorie.		Expér.
26 éq. de carbone............	156,00	23,35	23,20
12 éq. d'hydrogène............	12,00	1,79	2,11
3 éq. d'azote............. ..	42,00	6,28	»
2 éq. d'iode.	252,72	37,86	»
3 éq. de chlore..............	106,50	15,95	»
1 éq. de platine.............	98,68	14,77	14,67
1 éq. de bichloride de platine et diiodomélaniline........	667,90	100,00	

Action de l'acide nitrique sur la mélaniline. — L'acide nitrique ordinaire dissout la mélaniline avec un dégagement considérable de chaleur; la solution se solidifie peu de temps après, en une masse cristalline de nitrate de mélaniline; si l'on se sert de l'acide trop concentré ou en excès, ou si la solution est chauffée jusqu'à ébullition, une réaction des plus vives a lieu, et la base est convertie en une grande variété de produits.

L'action de l'acide nitrique fûmant sur la mélaniline est si puissante, que, si l'on mêle ces deux corps en parties égales, une explosion a lieu, et la mélaniline est entièrement décomposée.

Par un traitement gradué avec l'acide nitrique concentré, la mélaniline se convertit, soit en une nouvelle base, cristallisant en prismes courts, d'une couleur jaune-orange et à reflets irisés, soit en cristaux acides, d'un jaune foncé, et qui forment avec les alcalis des sels écarlates.

Mes expériences ne sont pas assez avancées pour affirmer que la base soit de la dinitromélaniline.

La dinitromélaniline est obtenue facilement, comme on devait le penser, par l'action du chlorure de cyanogène sur la nitroniline.

Dinitromélaniline. — La manière de faire agir le chlorure de cyanogène sur la mélaniline n'est pas une chose

indifférente. La méthode la plus simple semblait être de faire passer le gaz à travers la base en fusion.

La dinitromélaniline est en effet obtenue d'après ce procédé : une grande quantité de nitraniline, cependant, paraît subir, dans ce cas, une autre décomposition. Une solution aqueuse de nitraniline se décompose d'une manière particulière par le chlorure de cyanogène, décomposition que j'ai l'intention d'étudier plus tard; une solution alcoolique n'est attaquée que lentement. J'ai trouvé de l'avantage à me servir d'une solution de nitraniline dans l'éther. En faisant passer un courant de chlorure de cyanogène à travers une solution éthérée de nitraniline, jusqu'à ce que l'éther soit évaporé, l'on obtient un résidu qui contient deux nouvelles substances, mêlées à de la nitraniline pure.

Ce résidu, lorsqu'il est chauffé avec une petite quantité d'eau, se fond en une huile brune qui se dissout cependant, presque complétement, dans une grande quantité d'eau bouillante.

Cette solution, en se refroidissant, dépose des aiguilles jaunâtres que nous ne ferons que mentionner pour le moment. La liqueur incolore qui a fourni ce corps contient du chlorhydrate de dinitromélaniline. En ajoutant de l'ammoniaque, la base se sépare sous la forme d'un précipité d'une couleur jaune-soufre qui cristallise bientôt.

Ces cristaux peuvent encore contenir une faible quantité de nitraniline, échappée à l'action du chlorure de cyanogène.

On peut parfaitement séparer cette dernière substance, en traitant les cristaux par l'eau bouillante, dans laquelle le nouveau produit est tout à fait insoluble.

L'analyse de la base elle-même, de même que celle du chlorhydrate et du sel platinique, ne laisse pas le moindre doute sur la nature de ce corps.

$0^{gr},2393$ de substance m'ont donné 0,4538 d'acide carbonique et 0,0854 d'eau.

Ces résultats conduisent aux nombres suivants :

Carbone........	51,71
Hydrogène......	3,96

et s'accordent avec la formule

$$C_{26}\left\{\begin{matrix} H_{11} \\ 2\,AzO_4 \end{matrix}\right\}Az_3.$$

	Théorie.		Expér.
26 éq. de carbone................	156	51,82	51,71
11 éq. d'hydrogène...............	11	3,65	3,96
5 éq. d'azote....................	70	23,25	»
8 éq. d'oxygène..............	64	21,28	»
1 éq. de dinitromélaniline.........	301	100,00	

La formation de ce composé est tout à fait analogue à celle de la mélaniline et de la diiodomélaniline:

$$\underbrace{2\left(C_{12}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ AzO_4 \end{matrix}\right\}Az\right)}_{\text{Nitraniline.}} + C_2AzCl = \underbrace{C_{26}\left\{\begin{matrix} H_{11} \\ 2\,AzO_4 \end{matrix}\right\}Az_3,\,HCl.}_{\text{Chlorhydrate de dinitromélaniline.}}$$

La nouvelle base nitrée, lorsqu'elle est précipitée du chlorhydrate par l'ammoniaque ou la potasse, apparaît sous la forme d'écailles cristallines. On la distingue à l'instant de la nitraniline par sa couleur plus brillante. Elle est difficilement soluble dans l'alcool, et moins encore dans l'éther. Si l'on ajoute de l'eau à une solution alcoolique de la base, le précipité qui a lieu forme une belle masse cristalline qui a le brillant de l'or métallique. La dinitromélaniline est, sans contredit, le plus beau produit de toute la série de ces sels. Les cristaux qui ont été précipités de la solution alcoolique par l'eau, vus au microscope, sont de petites aiguilles plates; des cristaux de même forme, mais beaucoup plus grands, peuvent être obtenus, en faisant évaporer spontanément une solution éthérée de cette base, dans des vases étroits.

Les solutions de cette base, dans l'alcool et l'éther, ont une couleur jaune foncé.

La dinitromélaniline ne peut se distiller sans se décomposer. Lorsqu'elle est chauffée, elle subit une transformation semblable à celle de la mélaniline; il se dégage une vapeur jaune, qui se condense, dans les parties les plus froides de la cornue, en gouttes brunes, huileuses, qui cristallisent peu à peu, pendant qu'il ne reste au fond de la cornue, qu'une substance brune et résineuse.

La dinitromélaniline forme, avec la plupart des acides, des sels bien cristallisables, qui, à l'état solide, de même que la solution, sont parfaitement incolores.

Je n'ai analysé que deux d'entre eux.

Chlorhydrate de dinitromélaniline. — Ce sel cristallise en aiguilles plates, ou en lames qui possèdent un brillant considérable. Il est assez difficilement soluble, tandis que le sel correspondant de la nitraniline se dissout avec une grande facilité.

$0^{gr},2893$ de ce sel m'ont donné 0,1230 de chlorure d'argent, équivalant à 10,82 pour 100 d'acide chlorhydrique.

Ce qui s'accorde avec la formule

$$C_{26}\left\{\begin{matrix} H_{11} \\ 2\,Az\,O_4 \end{matrix}\right\} Az_3,\ H\,Cl.$$

En effet, on a :

	Théorie.		Expér.
26 éq. de carbone.............	156,00	46,22	»
11 éq. d'hydrogène............	11,00	3,26	»
5 éq. d'azote.............	70,00	20,74	»
8 éq. d'oxygène............	64,00	18,97	»
1 éq. d'acide chlorhydrique....	36,50	10,81	10,82
1 éq. de chlorhydrate de dinitromélaniline................	337,50	100,00	

Bichlorure de platine et dinitromélaniline. — La solution du sel précédent donne, avec le bichlorure de pla-

tine, un précipité jaune cristallin qui est insoluble dans l'eau et l'alcool, et très-peu dans l'éther.

Le sel platinique de nitraniline est très-soluble dans l'eau. Le sel platinique de dinitromélaniline, lorsqu'il est chauffé, se décompose avec une légère incandescence.

Il est donc nécessaire, dans la détermination du platine, de ne brûler à la fois, dans un creuset de platine couvert, qu'une petite quantité de cette matière.

Cette expérience m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},097$ de sel donnèrent 0,019 de platine, et sur 100 parties, 19,58, ce qui s'accorde avec la formule

$$C_{26}\left\{\begin{matrix} H_{11} \\ 2\,AzO_4 \end{matrix}\right\} Az_3,\ HCl,\ PtCl_2,$$

ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

	Théorie.		Expér.
26 éq. de carbone.............	156,00	30,76	»
13 éq. d'hydrogène.............	13,00	2,38	»
5 éq. d'azote.................	70,00	13,60	»
8 éq. d'oxygène...............	64,00	12,62	»
3 éq. de chlore...............	106,50	21,19	»
1 éq. de platine..............	98,68	19,45	19,58
1 éq. de bichlorure de platine et dinitromélaniline..........	507,18	100,00	

Je n'ai préparé que le nitrate, le sulfate et l'oxalate.

Le nitrate est difficilement soluble, comme le sel correspondant de nitraniline, et cristallise en aiguilles irrégulières. Le sulfate et l'oxalate se dissolvent très-aisément dans l'eau ; le premier se dépose en cristaux, le dernier en masses granulées.

Action du cyanogène sur la mélaniline. — La manière particulière dont le cyanogène agit sur l'aniline et les bases analogues, m'a porté à faire agir le gaz sur la mélaniline.

Une solution alcoolique saturée, froide, de mélaniline, absorbe une très-grande quantité de cyanogène; ce liquide saturé, abandonné à lui-même dans un flacon bien bouché, dépose bientôt des cristaux jaunâtres ayant la forme de croix, d'un éclat satiné. Après un espace de quelques heures, la solution entière s'est solidifiée en une masse cristalline molle ; l'odeur du cyanogène a disparu, et celle de l'acide cyanhydrique est perceptible.

La nouvelle substance, la *dicyanomélaniline,* est insoluble dans l'eau ; elle se dissout cependant assez facilement dans l'alcool bouillant. Afin de la purifier, l'eau mère est débarrassée des cristaux, lesquels sont lavés avec de l'alcool froid. Deux ou trois cristallisations du même liquide bouillant rendent la substance parfaitement pure.

I. $0^{gr},4051$ de la substance ont donné 1,0200 d'acide carbonique et 0,1980 d'eau.

II. $0^{gr},2544$ du même corps ont donné 0,6411 d'acide carbonique et 0,1180 d'eau.

III. $0^{gr},3309$ du même corps ont donné 0,8252 d'acide carbonique et 0,1525 d'eau.

IV. $0^{gr},2760$ du même corps ont donné 0,6880 d'acide carbonique et 0,1200 d'eau.

	I.	II	III.	IV.
Carbone.	68,67	68,72	68,01	67,98
Hydrogène...	5,29	5,15	5,12	4,83

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$C_{30}H_{13}Az_5 = Cy_2, C_{26}H_{13}Az_3,$$

ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

	Théorie.		Expér.
30 éq. de carbone.	180	68,44	68,34
13 éq. d'hydrogène	13	4,94	5,13
5 éq. d'azote................	70	26,62	»
1 éq. de dicyanomélaniline......	263	100,00	

La *dicyanomélaniline* (nom que je propose de donner à cette nouvelle substance) est simplement de la mélaniline unie à 2 équivalents de cyanogène. Sa formation est tout à fait analogue à celle de la cyaniline. L'assimilation à ce corps de 2 équivalents de cyanogène est remarquable, quoique parfaitement en rapport avec la nature de la mélaniline.

Les deux atomes d'aniline se comportent avec le cyanogène, de la même manière que dans l'état isolé, et, s'il m'était permis d'exprimer mon opinion sur l'arrangement probable des éléments par une formule, je représenterais la constitution de la dicyanomélaniline par l'expression

$$Cy\,C^{12}H^{7}Az\,;\ Cy,\ C^{12}H^{6}Az\,Cy.$$

La dicyanomélaniline, lorsqu'elle est pure, forme des aiguilles jaunâtres; cette couleur paraît particulière à ce composé, elle ne peut être enlevée par un traitement répété au moyen du charbon animal. Elle n'est pas volatile sans décomposition. Lorsqu'on la chauffe, l'aniline et le cyanhydrate d'ammoniaque se dégagent, et il reste dans la cornue un corps résineux qui se charbonne à une plus haute température.

Dans la dicyanomélaniline, les propriétés basiques de la mélaniline sont encore perceptibles.

La base cyanogénée se dissout avec une grande facilité dans les acides étendus et à la température ordinaire. Si l'on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution quelques instants après qu'elle a été faite, on donne naissance à un précipité blanc, qui est de la dicyanomélaniline non altérée. J'ai, jusqu'à présent, vainement essayé de préparer des sels au moyen de cette base.

En décrivant les composés de cyaniline, j'ai mentionné la propriété qu'ils ont de ne pouvoir subsister dans des solutions acides sans se décomposer bientôt complétement.

La dicyanomélaniline possède cette propriété à un bien

plus haut degré. Une solution de cette base dans de l'acide chlorhydrique dépose, peu de minutes après, une poudre jaune, peu cristalline, qui n'est nullement un chlorhydrate. Le même changement a lieu immédiatement après l'ébullition.

Si l'on mêle avec un excès d'acide chlorhydrique une solution bouillante de dicyanomélaniline dans l'alcool, le liquide devient d'une couleur jaune, et, en se refroidissant, dépose de belles aiguilles blanches d'un nouveau corps. Dans les deux cas, la liqueur contient une grande quantité d'ammoniaque.

Il me manque en ce moment quelques données pour développer cette décomposition particulière d'une manière plus détaillée. J'ai l'intention de revenir sur ce sujet aussitôt que j'aurai publié une description des phénomènes qui ont lieu dans la décomposition de la cyaniline, phénomènes qui, quoique plus simples, ont une certaine analogie avec les faits déjà mentionnés. Mais je puis dire ici que les produits formés par la décomposition de la dicyanomélaniline font partie des substances les plus remarquables que j'ai découvertes dans le cours de ces recherches.

Je n'ai étudié encore que très-superficiellement la manière dont la mélaniline agit avec d'autres réactifs. Pour compléter la série, il faudrait encore pratiquer un très-grand nombre d'expériences.

Il est probable que le résidu qui reste au fond de la cornue, est le mellon de la série, si nous nous rappelons que la mélamine soumise à la distillation sèche est convertie en ammoniaque et mellon

$$\underbrace{C_6H_6Az_6}_{\text{Mélamine.}} = C_6Az_4 + 2H_3Az.$$

L'idée vient naturellement qu'une décomposition analogue a lieu avec la mélaniline :

$$\underbrace{3\,C_{26}H_{13}Az_3}_{\text{Mélaniline.}} = C_{78}H_{39}Az_9$$

$$\frac{C_{60}H_{35}Az_5}{C_{18}H_4\,Az_4} = \underbrace{5\,C_{12}H_7Az}_{\text{Aniline.}}$$

$$= C_{12}H_4, C_6Az_4 = \text{anilo-mellon.}$$

Action du bromure de cyanogène sur l'aniline. — J'ai constaté par l'expérience, que dans cette réaction il se forme des produits exactement semblables à ceux auxquels le chlorure donne naissance. La réaction a lieu seulement plus lentement, le brome ayant une moins grande affinité pour l'hydrogène que le chlore. En traitant par l'eau le produit brut de l'action du bromure de Sérullas, l'on obtient une solution de bromhydrate de mélaniline :

$$\underbrace{2\,C_{12}H_7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C_2AzBr}_{\text{Bromure de cyanogène.}} = \underbrace{C_{26}H_{13}Az_3, HBr.}_{\text{Bromhydrate de mélaniline.}}$$

Après avoir précipité la base de cette solution par la potasse, la liqueur abandonne le même corps indifférent dont j'ai parlé en traitant de l'action du chlorure.

Quoique n'ayant aucun doute sur la nature de la base obtenue par le moyen du bromure de cyanogène, eu égard à son identité avec la mélaniline, j'ai néanmoins fait une détermination de platine :

	gr
Sel de platine employé......	0,3316
Platine obtenu............	0,0786

Ces nombres correspondent à la composition suivante :

	Théorie.	Expérience.
Platine..........	23,65	23,70

Action de l'iodure de cyanogène sur l'aniline. — J'ai traité plusieurs fois l'aniline avec de l'iodure de cyanogène que l'on peut facilement se procurer par le procédé de M. Liebig, c'est-à-dire en faisant dissoudre dans l'iode du cyanure de potassium brut.

L'iodure de cyanogène, cependant, ne peut pas convertir l'aniline en mélaniline.

Dans le cours de mes expériences, je n'ai obtenu que de l'iodaniline, avec de l'acide cyanhydrique et un produit brun iodé,

$$\underbrace{C_{12}H_7}_{\text{Aniline.}} + CyI = \underbrace{C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Iodaniline.}} + \underbrace{HCy.}_{\text{Acide cyanhydrique.}}$$

Pour la détermination du platine n° II, mentionnée dans mon Mémoire sur l'iodaniline (1), la base avait été préparée par l'action de l'iodure de cyanogène sur l'aniline.

Le tableau qui suit est un tableau synoptique des composés de mélaniline qui ont été étudiés jusqu'à présent :

Mélaniline..	$C_{12}H_7Az, C_{12}H_6AzCy$;
Sulfate de mélaniline......	$C_{12}H_7Az, C_{12}H_6AzCy, HSO_4$;
Nitrate de mélaniline......	$C_{12}H_7Az, C_{12}H_6AzCy, HAzO_6$;
Bioxalate de mélaniline....	$C_{12}H_7Az, C_{12}H_6AzCy, 2(HC_2O_4)$;
Chlorhydrate de mélaniline.	$C_{12}H_7Az, C_{12}H_6AzCy, HCl$;
Bromhydrate de mélaniline.	$C_{12}H_7Az, C_{12}H_6AzCy, HBr$;
Iodhydrate de mélaniline..	$C_{12}H_7Az, C_{12}H_6AzCy, HI$;
Sel de platine...........	$C_{12}H_7Az, C_{12}H_6AzCy, HCl, PtCl_2$;
Sel d'or...	$C_{12}H_7Az, C_{12}H_6AzCy\,HCl, AuCl_3$;
Sel d'argent...	$2(C_{12}H_7Az, C_{12}H_6AzCy), AgAzO_6$;
Dichloromélaniline.......	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}Az, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}Az, Cy$;
Sel de platine...........	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}Az, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}Az, Cy, HCl, PtCl_2$;
Dibromomélaniline.......	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}Az, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br\end{matrix}\right\}Az, Cy$;
Chlorhydr. de dibromélanil.	$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}Az, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br\end{matrix}\right\}Az, Cy, HCl$;

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXV, page 243.
(1) *Journal of the chemical Society*, tome I, page 278.

Sel de platine. . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}Az, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br\end{matrix}\right\}Az, Cy, HCl, PtCl_2$;

Diiodomélaniline. . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}Az, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\I\end{matrix}\right\}Az, Cy$;

Sel de platine. . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\I\end{matrix}\right\}Az, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\I\end{matrix}\right\}Az, Cy, HCl, PtCl_2$;

Dinitromélaniline . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\AzO_4\end{matrix}\right\}Az, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\AzO_4\end{matrix}\right\}Az, Cy$;

Chlorhydr. de dinitromélan. $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\AzO_4\end{matrix}\right\}Az, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\AzO_4\end{matrix}\right\}Az, CyHCl$;

Sel de platine. . . . . $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\AzO_4\end{matrix}\right\}Az, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\AzO_4\end{matrix}\right\}Az\,Cy, HCl, PtCl$

Dicyanomélaniline. . . . . . . $C_{12}H_7Az, C_{12}H_6AzCy\left\{\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$.

La mélaniline est une base qui a une constitution semblable, quoique plus compliquée, que la cyaniline que j'ai décrite récemment.

Dans le dernier cas, l'atome d'aniline s'est assimilé 1 équivalent de cyanogène ; et dans le premier, l'atome d'aniline s'est combiné avec un composé de cyanogène, c'est-à-dire avec la cyanilide. Cette propriété, que nous trouvons dans l'aniline, de s'unir avec d'autres corps sans perdre pour cela ses propriétés comme base, n'est pas arrivée à sa dernière limite dans la mélaniline. Dans la dicyanomélaniline, nous voyons deux nouveaux équivalents de cyanogène s'unir à ce composé, et quelques expériences préliminaires paraissent indiquer que cette accumulation autour de l'atome primitif peut être augmentée encore.

SUITE ET FIN DU MÉMOIRE

Sur l'état moléculaire de l'acide tartrique qui a été mis en fusion par la chaleur, avec ou sans perte d'eau;

PAR M. BIOT.

(Voir ci-dessus le numéro de Mai, page 35.)

SECTION II. — *Expériences sur les solutions ternaires, formées d'eau, d'acide borique, et d'acide tartrique modifié par la chaleur.*

1. Dans la section précédente, page 35, nous avons étudié le pouvoir rotatoire qu'exerce l'acide tartrique, modifié passagèrement par la chaleur à des degrés divers, lorsqu'on le redissout dans l'eau pure. Nous avons reconnu qu'alors, soit qu'il ait été modifié sans perte d'eau, ou avec une perte d'eau qui s'est élevée dans quelques-unes de nos expériences jusqu'à $1\frac{1}{2}$ atome, son pouvoir rotatoire s'est montré le même, à poids égal, que celui de l'acide cristallisé, sans qu'il nous ait été possible d'y reconnaître une différence appréciable. Nous allons maintenant reprendre ces solutions purement aqueuses, soit les mêmes, soit de nouvelles, et nous y introduirons de l'acide borique en doses connues, pour étudier les effets que cette addition y produira. Je rapporterai d'abord ces expériences successivement, comme je l'ai fait pour celles de la première section; et, quand j'aurai décrit leurs résultats individuels, j'en résumerai l'ensemble, d'où je tirerai les preuves des propositions générales que j'ai annoncées dans l'introduction, pages 43 et 44.

Première et deuxième expérience.

2. Je réunis les exposés de ces deux premières expériences, parce qu'elles ont été effectuées et conduites com-

parativement. Toutes deux ont été faites avec de l'acide tartrique cristallisé, qui avait été fortement modifié par la fusion. Dans la première, que je nommerai T_1, la masse de l'acide, avant la fusion, pesait $62^{gr},852$; et après, $57^{gr},128$; de sorte qu'elle avait perdu $5^{gr},734$. Si l'on nomme P_1 son poids primitif et P son poids réduit, conformément à la notation que nous avons adoptée dans la première section de ce Mémoire, page 47, on aura, d'après ces nombres,

$$P = P_1 (1 - 0,09107).$$

En comparant ceci au tableau formé alors page 39, on voit que la masse de l'acide avait perdu un peu plus de $1\frac{1}{2}$ atome d'eau, par la fusion; en sorte qu'elle dépassait de beaucoup l'acide tartrélique de M. Fremy, en se rapprochant de l'acide anhydre. Pourtant elle s'est trouvée encore complétement soluble dans l'eau.

Dans la deuxième expérience, que je nommerai T_2, la masse de l'acide, avant la fusion, pesait $63^{gr},855$; et, après, $58^{gr},151$: elle avait donc perdu $5^{gr},704$. En appliquant à ces nombres la même notation employée tout à l'heure, on en tire

$$P = P_1 (1 - 0,08933).$$

En se reportant au tableau de la page 39, on voit que celle-ci avait perdu un peu moins que $1\frac{1}{2}$ atome d'eau, mais encore bien plus qu'il ne conviendrait à l'acide tartrélique de M. Fremy. Pourtant elle s'est trouvée complétement soluble dans l'eau, comme la précédente. On imaginerait difficilement qu'une égalité si approchée de perte puisse être réalisée sans le secours de la balance; mais le sentiment parfait que M. Aug. Laurent avait de l'état de l'acide fondu, d'après son aspect, le lui faisait juger presque aussi sûrement.

Pour ne pas procéder inconsidérément à l'étude de ces masses modifiées, j'en ai formé des solutions dont le dosage fût tel, que leurs effets optiques pussent être immédiatement

comparés à ceux que produisent les solutions ternaires, d'acide tartrique cristallisé, d'acide borique et d'eau, dont j'ai exposé le mode d'action dans le tome XI de ces *Annales*, pages 112 et 113. Parmi les séries d'expériences que j'ai rapportées alors, j'ai choisi pour type, celle dans laquelle la proportion pondérale e de l'eau est exactement, ou à fort près, triple de la proportion ε d'acide tartrique; la proportion β de l'acide borique pouvant d'ailleurs y être variée jusqu'à atteindre, ou même dépasser un peu $\frac{1}{5}\varepsilon$, sans qu'il s'opère de précipitation dans les températures habituelles les plus basses. Cette série était celle que l'on a également prise comme terme de comparaison, dans les expériences faites par la Commission de l'Académie pour vérifier les beaux résultats obtenus par M. Pasteur (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVIII, page 99); en sorte que les manipulations et les calculs qui ont été exposés alors, serviront d'indications et de guide pour la plupart de ceux que j'aurai ici à effectuer.

Quoique la loi physique qui représente ces anciennes expériences sur les solutions ternaires d'acide tartrique, d'acide borique et d'eau, ait été trouvée fort exacte dans toutes les épreuves auxquelles on l'a depuis soumise, je n'ai pas voulu m'y confier ici entièrement. Mais, tout en me guidant sur les résultats qu'elle indiquait, j'ai formé, avec de l'acide tartrique cristallisé, des solutions qui fussent matériellement comparables à celles qui contenaient les acides modifiés. De sorte que je mettrai les effets optiques des unes et des autres, immédiatement en regard sous les yeux du lecteur.

3. Ces renseignements préliminaires étant donnés, je vais rapporter d'abord les détails de dosage des solutions ternaires employées aux deux premières expériences T_1, T_2. J'y joins celui d'une solution analogue, faite avec de l'acide tartrique cristallisé, et que je désigne par T.

DÉSIGNATION des solutions considérées.	LEUR COMPOSITION PONDÉRALE.			DENSITÉ vraie.	ÉTAT de l'acide tartrique employé.
	Proportion d'acide tartrique. ε.	Proportion d'acide borique. β.	Proportion d'eau. e.	δ_r.	
T	0,237434	0,048882	0,713684	1,13130	Cristallisé.
T_1	0,237380	0,048333	0,714286	1,13297	Fondu avec perte d'eau.
T_2	0,238127	0,047400	0,714473	1,13456	Fondu avec perte d'eau.

Observations faites avec la solution d'acide cristallisé T.

4. Cette solution T était presque identique, pour le dosage, à la dernière de celles dont je me suis servi (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XI, page 112) pour établir la loi physique de la série de solutions ternaires ou $e = 3\varepsilon$. Aussi ses effets optiques ont-ils été pareils à ceux que j'avais trouvés alors, comme on le verra dans un moment. Je commencerai par les exposer, afin de les employer comme type pour les autres. Cela conviendra d'autant mieux, qu'ils atteignent tout de suite leur maximum d'action rotatoire, et ne changent plus ensuite; au lieu que les solutions formées par l'acide fondu, avec ou sans perte d'eau, exercent des actions rotatoires variables, et progressivement croissantes avec le temps, jusqu'à de certaines limites où elles se fixent. Je présente ici, pour cette solution T, les données de calcul qui complètent celles que j'ai déjà consignées dans le tableau précédent.

		SOLUTION T.
Longueur du tube d'observation..........	l	517,9 mm
Température de l'observation....	t	+ 22°
Azimut de passage observé..............	α_j	+ 69 ou 70°
Déviation à travers le verre rouge, observée.	α_r	+ 53°,8
Rapport de dispersion conclu............	$\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$	$\frac{23,13}{30}$
Pouvoir rotatoire absolu $[\alpha]_r$ conclu......	$\frac{\alpha_r}{l\varepsilon\delta}$	+ 38°,674
Le même déduit de la loi hyperbolique d'après le dosage.....................	"	+ 37°,240

Observations des solutions d'acide fondu T_1 *et* T_2.

5. Pour celles-ci, comme pour leurs analogues dont les énergies rotatoires initiales augmentent avec le temps, je rapporterai d'abord leurs effets absolus, tant de déviation que de dispersion, tels qu'ils se sont produits au premier moment où j'ai pu les observer. Je présenterai ensuite, dans un tableau ultérieur, leurs effets progressifs, dont je prendrai pour mesure comparative l'azimut de déviation de la teinte de passage, telle qu'on la voyait à travers les deux solutions, qui paraissaient tant soit peu jaunâtres dans les longs tubes où on les observait. Lors des premières études de ce genre que j'ai faites, ne sachant pas combien les différences d'action seraient considérables, je procédais par voie de substitution; c'est-à-dire que je plaçais tour à tour, sur l'appareil, les tubes qui contenaient les solutions diverses, pour constater immédiatement, par le changement de la teinte E, que l'azimut de passage de l'une ne convenait pas à l'autre. Mais j'ai reconnu, et l'on verra ici par les résultats mêmes, qu'il était superflu de recourir à la délicatesse extrême de ce procédé, qui d'ailleurs a été toujours complétement

d'accord avec les valeurs relatives des déviations absolues. C'est pourquoi je me bornerai à présenter celles-ci, sans mentionner les comparaisons qui n'ont fait que les confirmer.

		T_1 23 juillet 1849.	T_2 22 juillet 1849.
Longueur du tube d'observation.....	l	514,9 mm	519,2 mm
Température de l'observation.......	t	+23°,0	+22°,5
Azimut de passage observé..........	α_j	+41°,5	+45°,5
Déviation à travers le verre rouge, observée........................	α_r	+36°,3	+37°,91
Rapport de dispersion conclu.......	$\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$	$\frac{26,24}{30}$	$\frac{25}{30}$
Pouvoir rotatoire absolu $[\alpha]_r$ pour 100 millimètres, conclu.............	$\frac{\alpha_r}{l \varepsilon \delta}$	+26°,213	+27°,027

La première remarque à faire sur ces nombres, c'est que le pouvoir rotatoire absolu $[\alpha]_r$ de l'acide fondu avec perte d'eau, se montre ici, dans les deux solutions T_1, T_2, considérablement plus faible que celui de l'acide cristallisé, qui avait été employé avec les mêmes conditions de dosage, dans la solution T. La seconde chose à remarquer, c'est que, dans cet état d'agrandissement soudain, mais incomplet, que la présence de l'acide borique a imprimé au pouvoir rotatoire de l'acide fondu, le rapport de dispersion $\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$ diffère notablement de la valeur $\frac{23}{30}$, qu'on lui trouve dans la solution analogue d'acide cristallisé T; et qu'il se rapproche beaucoup plus de celle qu'il a dans les solutions purement aqueuses d'acide tartrique, soit cristallisé, soit modifié par la fusion. Une petite partie de ce dernier effet

doit sans doute être attribuée à ce que les solutions T_1, T_2, formées ici avec l'acide qui avait subi l'action du feu, étant vues à travers le tube, ne sont pas absolument incolores. Elles présentent une teinte jaunâtre sensible; ce qui rend l'azimut de passage α_j un peu moindre qu'il ne le serait, s'il n'y avait pas du tout de coloration. Mais cette circonstance seule ne suffirait pas pour accroître autant le rapport $\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$. Ce résultat concourt donc, avec l'affaiblissement absolu de α_r, pour indiquer que la réaction de l'acide borique sur l'acide tartrique fondu, des solutions T_1, T_2, quoique réelle et immédiate, n'est pas, de prime abord, aussi intime que sur l'acide tartrique cristallisé, quoiqu'elle le devienne avec le temps, comme on va le voir. C'est en effet ce qui est rendu manifeste par les tableaux suivants, où les azimuts de passage des deux solutions T_1, T_2 sont rapportés en regard, pour chacun des jours où on les a observés; soit dans les tubes où elles avaient été introduites d'abord et où on les avait laissées, soit dans des tubes de même longueur où on les avait réintroduites, après les avoir conservées dans des flacons bouchant à l'émeri. La colonne annexée à la principale de T_1 présente l'azimut de passage qui est devenu immédiatement propre à une portion de cette solution, que l'on avait fait bouillir à plein pendant dix minutes, en lui restituant ensuite, d'après l'indication de la balance, la petite quantité d'eau qu'elle avait perdue. L'observation en fut faite alors dans un tube dont la longueur l était $519^{mm},75$. Mais le nombre rapporté dans le tableau a été ramené à la longueur primitive 514,9 par la loi de proportionnalité; ce qui a seulement diminué de $0^{\circ},52$ la valeur observée.

DATES DES OBSERVATIONS faites vers mai.	TEMPÉRATURE centésimale.	AZIMUT de passage de la solution T_1.	AZIMUT de passage de la même bouillie pend. dix minutes.	AZIMUT de passage de la solution T_2.
1849. Juillet 22.....	+ 22°,5	Pas encore complète.	"	+ 45°,5
23....	23,0	+ 41°,5	"	48,5
24.....	21,0	46,0	"	50,5
25.....	20,0	49,5	+ 55°,0	53,0
26.....	20,0	50,5	57°,0	54,3
27....	19,2	52,0	"	55,0
28.....	21,0	53,5	"	57,0
30.....	22,0	57,0	"	60,0
Août 2.....	23,0	Omise.	"	64,0
3.....	23,0	*Id.*	"	64,0
4.....	23,0	*Id.*	"	64,0
11.....	27,0	*Id.*	"	66,67
1850. Mars 12.....	12,0	66,09	"	"
Déviat. au verre rouge.	α_r	53,29	"	"
Rapport de dispersion.	$\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$	$\frac{24,2}{30}$	"	"
Pouvoir rotatoire absolu pour 100mm $[\alpha]_r$.	$\frac{\alpha_r}{l\varepsilon\delta}$	+38°,491	"	"

6. Étudions d'abord la colonne des azimuts de passage, propres à la solution T_1. Leurs valeurs se sont progressivement accrues avec le temps, depuis 41°,5 jusqu'à 66 degrés. Dans cet état final, la déviation α_r, observée à travers le verre rouge, a donné, pour le pouvoir rotatoire absolu $[\alpha]_r$, une valeur presque identiquement égale à celle que nous avons trouvée dans la page 345, pour l'acide tartrique cristallisé, mis en présence de l'eau et de l'acide borique, sous des conditions semblables de dosage. La différence 0°,188 n'est pas d'un ordre dont on puisse pratiquement répondre. Le rapport de dispersion $\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$ offre plus de dissemblance. Il se rapproche davantage de l'unité dans

la solution d'acide tartrique modifié T_1, que dans la solution T faite avec le même acide à l'état de cristal. Mais ceci tient à la coloration, et non pas à la constitution moléculaire de la solution T_1. Pour le faire voir, prenons comme donnée la valeur de α_r, qui est 53°,29 dans cette solution; puis, multiplions-la par la fraction $\frac{30}{23,13}$, qui est le rapport de α_j à α_r dans la solution T. Le produit 69°,12 représentera la valeur que l'on aurait dû trouver à α_j, dans la solution T_1, si le rapport de dispersion y eût été le même que dans T. Or la valeur réellement obtenue par l'observation est moindre, puisqu'elle ne s'élève qu'à 66°,09. Ceci est une conséquence nécessaire de la circonstance que j'ai indiquée. La solution T_1, vue à travers l'épaisseur de $514^{mm},9$, avait une teinte légèrement jaunâtre, décelant l'absorption prédominante de la portion la plus réfrangible du spectre lumineux, laquelle, dans ce genre de liquides, a aussi ses plans de polarisation les plus déviés. Dans de tels cas, lorsque l'on cherche, par l'observation directe, à déterminer l'azimut de passage qui est comme intermédiaire entre tous ces plans, pour l'étendue totale du spectre transmis, on le trouve naturellement moins dévié qu'il ne le paraîtrait si ce spectre n'était pas privé d'une partie de ses rayons les plus réfrangibles. C'est ce qui devait donc avoir lieu pour la solution T_1 à cause de sa teinte jaunâtre, comme nous le trouvons effectivement, puisque l'azimut de passage y a été restreint à 66 degrés; tandis que, d'après la valeur finale trouvée pour α_r, il aurait dû atteindre 69 degrés si la solution eût été incolore. Mais c'est là un effet occasionnel, et non pas la conséquence d'une modification moléculaire. Une restriction semblable, et de même ordre, devait également affecter les azimuts de passages de la solution T_2, qui paraissait aussi légèrement jaunâtre, à travers le tube où on l'observait. Or la valeur finale de cet azimut 66°,67 a été observée à travers une épaisseur de $519^{mm},2$. Pour la ramener à ce qu'elle aurait été à travers 514,9, qui était l'épaisseur de la solu-

tion T_1, il faut la multiplier par $\frac{514,9}{519,2}$ ou $1 - \frac{43}{5192}$, en vertu de la loi de proportionnalité. Cela la diminue de 0°,55, et la rabaisse à 66°,12; en sorte qu'elle devient presque identique à la valeur finale que le même élément a présentée dans la solution T_1, d'où résulte une même valeur de α_r, et aussi un même pouvoir absolu.

Donc, à juger d'après ces deux seules expériences, dans les solutions ternaires ici considérées, comme dans les solutions purement aqueuses, l'acide tartrique fondu avec perte d'eau, exercerait finalement le même pouvoir, à poids égal, que l'acide tartrique cristallisé. Seulement, il lui faudrait un temps considérable pour atteindre alors son maximum d'action; tandis qu'il y arrive instantanément, ou presque instantanément, lorsqu'il est dissous dans l'eau pure.

La deuxième colonne du tableau, qui est relative à la solution T_1, montre que l'élévation de la température hâte l'approche de l'azimut de passage vers son maximum final, et favorise ainsi la réaction des deux acides l'un sur l'autre. Mais on voit aussi qu'une ébullition soutenue pendant dix minutes n'a fait que l'accroître, sans la compléter.

Je ne dissimulerai pas que, dans cette première épreuve, la valeur de α_r, trouvée par l'observation pour la solution T_1, me paraît suspecte de quelque excès. Car, ayant été 38°,491 à travers une épaisseur de $514^{mm},9$, si on l'eût observée à travers $517^{mm},9$ comme la solution d'acide cristallisé T, elle aurait dû être plus grande, dans le rapport $\frac{5179}{5149}$, ou $1 + \frac{30}{5149}$. Cela l'aurait donc accrue de 0°,224; et elle serait devenue ainsi 38°,615, c'est-à-dire presque rigoureusement égale à celle de α_r dans la solution T, page 345. Or, quand la fusion a été poussée jusqu'à enlever à l'acide autant d'eau qu'en ont perdu ici les masses T_1 et T_2, il est difficile de croire qu'elles n'éprouvent pas en même temps quelque déchet, si faible qu'il puisse être, dans la portion

active de leur propre substance; ce que semblerait déceler l'odeur perceptible de caramel qui s'en exhale. Toutefois, l'égalité si approchée des valeurs finales de α_r montre, qu'en admettant la probabilité d'un tel effet, il a dû être ici bien minime, puisqu'on peut le soupçonner, non le constater matériellement. Toutefois j'ai cru faire mieux de l'indiquer que de le taire; étant convaincu, pour mon compte, que, dans les recherches expérimentales, l'exposition sincère des difficultés qu'on a rencontrées, et des causes d'erreur qu'on a reconnues, donne bien plus de titres à la confiance des praticiens, que n'en obtiendrait, et n'en mériterait une apparence de perfection absolue, qu'ils sauraient n'être pas possible.

Troisième expérience.

7. Cette expérience a été faite avec la même sorte d'acide tartrique cristallisé qui avait servi dans les précédentes. Mais, cette fois, il a été fondu, puis solidifié à l'état amorphe, presque sans perte d'eau. En effet, la masse de l'acide avant la fusion pesait $63^{gr},713$, et après, $63^{gr},624$. De sorte que, si l'on nomme P_1 son poids primitif, et P son poids réduit, on a

$$P = P_1(1 - 0,0014).$$

Cette masse fondue P a été d'abord dissoute dans l'eau, et les observations auxquelles elle a donné lieu alors, ont été rapportées dans la première section, pages 57 et suiv., sous le titre de cinquième expérience. Après en avoir fait cet usage, on pesa le résidu; et, d'après son dosage, qui était connu antérieurement, on y introduisit un poids d'acide borique tel, qu'elle devint exactement comparable aux deux dont je viens de décrire les effets, et dans lesquelles l'acide tartrique employé avait subi de fortes pertes d'eau par sa fusion préalable. Cette opération, et toutes ses analogues dont j'aurai à parler, ont été faites par les procédés qui ont été expliqués dans la note annexée au dernier Mémoire de M. Pasteur (*Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, tome XXVIII, page 99). De là est résultée une solution

ternaire que je désignerai par la lettre T_3, et dont le dosage exact est rapporté dans le tableau ci-dessous :

DÉSIGNATION de la solution considérée.	SA COMPOSITION PONDÉRALE.			DENSITÉ vraie.	ÉTAT de l'acide tartrique employé
	Proportion d'acide tartrique. ε.	Proportion d'acide borique. β.	Proportion d'eau. e.		
T_3.	0,237553	0,048705	0.713742	1,12959	Fondu presque sans perte d'eau.

8. On voit que l'assimilation, à celles du tableau de la page 344, est parfaite ; et ainsi la solution pareille T, page 344, qui était faite avec l'acide tartrique cristallisé, a pu être employée comme intermédiaire, pour comparer les effets de cette troisième T_3, avec ses analogues T_1, T_2, où l'on avait employé l'acide tartrique fondu avec perte d'eau. Je consignerai donc ici ces effets sous la même forme que j'ai adoptée alors ; c'est-à-dire en les rapportant d'abord tels qu'ils se sont montrés, aussitôt que la dissolution de l'acide borique a été complète ; ce qui n'a eu lieu que d'un jour à un autre, du 31 juillet 1849 vers midi, au 1[er] août vers 9 heures du matin, et un peu plus lentement que pour la solution d'acide tartrique cristallisé T, autant que cela me parut alors. Mais ce point sera constaté plus tard. Voici les éléments de cette première observation et ses résultats, comparables à ceux qui ont été consignés pour T_1 et T_2 à la page 346 :

		T_3 1[er] août 1849.
Longueur du tube d'observation....................	l	mm 519,35
Température de l'observation......................	t	+ 22°,0
Azimut initial de passage observé............. ..	α_j	58°,0

La valeur initiale trouvée ici pour α_j est beaucoup plus forte que ses analogues rapportées dans le tableau de la page 346, comme ayant été fournies par les solutions pareilles T_1, T_2, où l'acide tartrique avait été fondu avec perte d'eau. Mais elle est encore bien moindre que la valeur finale 69 ou 70 degrés, qui est rapportée page 345, comme ayant été immédiatement réalisée par la solution T, faite dans les mêmes proportions de dosage, avec de l'acide tartrique cristallisé. Ceci prouve donc que la seule fusion de cet acide par la chaleur, même quand elle est effectuée sans perte d'eau, modifie, au moins temporairement, sa constitution *moléculaire;* puisque, alors, il est impressionné par l'acide borique moins énergiquement que s'il n'avait pas été fondu; quoique pourtant il le soit plus encore que si on lui avait enlevé une portion de son eau propre, par la fusion.

9. Maintenant on va voir qu'ici, comme dans la fusion avec perte d'eau, la modification subie par l'acide tartrique n'est que temporaire. C'est ce que montre le tableau suivant, où j'ai rapporté les valeurs progressivement croissantes de la déviation α_j, depuis et y compris l'initiale observée le 1er août, aussitôt après la liquéfaction de l'acide borique qu'on y avait introduit. La forme de ce tableau est la même que j'ai déjà employée page 348, pour les solutions T_1, T_2.

DATES DES OBSERVATIONS FAITES VERS MIDI.		TEMPÉRATURE.	AZIMUT de passage de la solution T_3 à travers $519^{mm},35$
1849. Août	1	$22°,0$	$+58°,0$
	2	23,0	60,3
	3	23,0	62,0
	4	22,0	62,5
	5	22,0	63,5
	7	22,5	66,5
	10	24,0	67,5
	20	24,0	68,75
Septembre	18	17,0	69,0
1850. Avril	1	13,5	71,525
Déviation au verre rouge		α_r	54,567
Rapport de dispersion		$\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$	$\frac{22,89}{30}$
Pouvoir rotatoire absolu pour 100^{mm} : $[\alpha]_r$.		$\frac{\alpha_r}{l\varepsilon\delta}$	$+39,15$

Cette expérience donne des résultats tout à fait pareils à ceux que les précédentes, rapportées page 348, avaient fournis. On y voit un accroissement progressif de la réaction des deux acides, manifesté par l'agrandissement continuel de l'azimut de passage, jusqu'à une limite finale, la même qu'atteindrait l'acide tartrique cristallisé pour des dosages semblables. Le pouvoir rotatoire absolu $[\alpha]_r$ arrive aussi à offrir la même identité, dans les amplitudes d'écart que comporte ce genre d'observation. Enfin, le rapport de dispersion final $\frac{22,89}{30}$ ne diffère pas sensiblement de $\frac{23}{30}$, que l'on obtient en moyenne, quand les solutions analogues sont faites avec de l'acide tartrique cristallisé.

10. Pendant que cette expérience s'opérait, et que la déviation exercée par la solution T_3 était encore bien éloignée de sa valeur finale, j'ai employé une autre portion de cette même solution, que j'avais mise à part pour y in-

troduire une petite quantité additionnelle d'acide borique, $1^{gr},114$ sur $126^{gr},349$. Puis, j'ai fait une modification proportionnellement pareille, à la solution d'acide tartrique cristallisé T de la page 345, en y introduisant la quantité d'acide borique, $1^{gr},003$ sur $119^{gr},321$. Les poids ajoutés de cet acide se trouvaient ainsi être, comparativement à la masse primitive, 0,00862 dans le premier cas, et 0,00841 dans le second. Je n'avais pas osé accroître ici davantage la proportion d'acide borique, craignant de dépasser le terme de sa solubilité. Dans une autre expérience que je rapporterai ultérieurement, j'ai pris les dispositions nécessaires pour pouvoir opérer des modifications analogues, par des doses progressives beaucoup plus différentes. Mais ne m'étant pas préparé ici pour me réserver cette possibilité, j'ai dû me restreindre à celles que je viens d'indiquer, considérant cette première épreuve comme un simple essai. Toutefois, les résultats qu'elle m'a donnés ont été si marqués et si nets, que je n'ai pas cru devoir les omettre, les expériences que j'ai effectuées ensuite, dans des proportions plus larges, n'ayant fait que les confirmer. Après ces opérations, la solution d'acide tartrique cristallisé T, et la solution du même acide modifié sans perte d'eau, que j'ai appelée T_3, se sont trouvées changées en d'autres que je nommerai respectivement $T^{(1)}$, $T_3^{(1)}$, dont les compositions pondérales étaient encore pareilles entre elles, comme on le voit dans le tableau qui suit :

DÉSIGNATION de la solution modifiée.	SA COMPOSITION PONDÉRALE.			ÉTAT de l'acide tartrique employé.
	Proportion d'acide tartrique. ε.	Proportion d'acide borique. β.	Proportion d'eau. e.	
$T^{(1)}$	0,235455	0,0568102	0,707737	Cristallisé.
$T_3^{(1)}$	0,2355246	0,0568289	0,7076468	Fondu sans perte d'eau.

11. Je dirai tout à l'heure dans quelle vue j'avais effectué ces modifications. Mais, auparavant, je signalerai un phénomène digne de remarque qui s'offrit à moi. Les deux pesées d'introduction avaient été faites le même jour, 3 août 1850, à des heures que je notai pour chacune d'elles. Or, quoique les proportions additionnelles d'acide borique introduit y fussent relativement égales, sa solution complète eut lieu beaucoup plus promptement dans la solution T que dans la solution T_3. Voici les nombres :

La température ambiante, commune aux deux opérations, était d'environ 22 degrés.

Préparation de la solution $T^{(1)}$, effectuée le 3 août à 1^h PM. Liquéfaction complète de l'acide borique le même jour à 6 h. PM. Durée de la liquéfaction, 5^h.

Préparation de la solution $T_3^{(1)}$, effectuée le 3 août à $1^h \frac{1}{2}$ PM. Liquéfaction complète de l'acide borique, achevée seulement le lendemain 4 août, à 10 heures AM. Durée de la liquéfaction, $20^h \frac{1}{2}$.

Ainsi, quoique les dosages des deux solutions fussent exactement pareils, l'acide tartrique cristallisé contenu dans la solution T a exercé sur l'acide borique mis en sa présence, une action dissolvante bien plus énergique que le même acide fondu sans perte d'eau, qui était contenu dans la solution T_3. J'ai déjà annoncé que la température était sensiblement la même dans les deux cas.

12. Voici maintenant quel était mon but en préparant cette expérience. Lorsque l'acide tartrique cristallisé est dissous dans l'eau en présence de l'acide borique, on voit son pouvoir rotatoire augmenter progressivement, suivant une loi hyperbolique, à mesure que la proportion de ce dernier acide s'accroît. D'une autre part, lorsque l'acide tartrique fondu, avec ou sans perte d'eau, est employé à former des solutions analogues, nous lui trouvons, dans les premiers instants, un pouvoir rotatoire beaucoup moindre

que ne l'est celui de l'acide tartrique cristallisé, à dosage égal; et, avec le temps, ce pouvoir augmente jusqu'à atteindre finalement la même limite d'énergie. Cet effet progressif peut s'interpréter de deux manières fort différentes. D'abord, conformément aux notions les plus habituelles des actions chimiques, on peut croire que l'acide tartrique fondu, lorsqu'il est récemment mis en solution, a d'abord, pour l'acide borique, une capacité de saturation relativement moindre que l'acide tartrique cristallisé; en vertu de quoi, dans cet état transitoire, il se combinerait seulement avec une portion correspondante de l'acide borique qu'on lui a présenté, laissant le reste inerte. Puis, son séjour prolongé dans l'eau le ramenant peu à peu à son état primitif, sa capacité de saturation pour l'acide borique se trouverait progressivement accrue; ce qui lui permettrait d'en prendre en combinaison des quantités graduellement plus grandes, jusqu'à la limite d'action complète où il rejoindrait l'acide tartrique cristallisé. Mais on pourrait aussi concevoir que l'acide tartrique fondu agit, dès le premier moment, sur la totalité de l'acide borique qu'on lui présente, comme fait le cristallisé, seulement avec une moindre énergie absolue; laquelle, s'accroissant ensuite avec le temps, rendrait la combinaison de plus en plus intime, et donnerait ainsi au pouvoir rotatoire des valeurs de plus en plus grandes. Or l'alternative de ces deux interprétations se décidera indubitablement par l'expérience que nous venons de préparer. Car, si l'infériorité du pouvoir rotatoire de la solution T_3, faite avec l'acide tartrique fondu, tient à ce qu'une portion de l'acide borique dissous y est à l'état inerte, l'introduction d'une quantité additionnelle de cet acide ne la fera pas croître instantanément dans T'_3. Mais ce pouvoir s'accroîtra au contraire aussitôt, si la totalité de l'acide borique contenu dans T_3 et T'_3 s'y trouve effectivement impressionnée avec une énergie seulement plus faible, que dans T et T'.

C'est précisément ce dernier cas qui se réalise dans notre expérience, comme on va le voir.

13. Pour preuve de ce fait, je mettrai ici en regard les déviations imprimées, aux mêmes instants, à la teinte de passage, par les solutions T_3, T'_3, à travers des tubes d'égales longueurs; les valeurs effectivement observées à travers des longueurs très-peu différentes, ayant été ramenées numériquement à cette condition d'égalité parfaite, d'après la loi de proportionnalité. J'y joindrai les éléments analogues pour les solutions T, T', faites avec l'acide tartrique cristallisé. Mais celles-ci n'auront besoin d'être rapportées qu'une seule fois, parce qu'elles atteignent tout de suite leur maximum, où elles restent fixes. Au lieu que celles que produit l'acide tartrique fondu, se montrent croissantes avec le temps, jusqu'à ce qu'elles atteignent cette même valeur finale, où elles se maintiennent aussi, sans plus changer. La longueur commune de tube à laquelle toutes les déviations ont été rapportées, est $519^{mm},35$, la même qui avait déjà servi pour l'étude de la solution T_3, page 352.

DATES des observations faites vers midi.	SOLUTION FAITE AVEC L'ACIDE TARTRIQUE FONDU. Déviation de la teinte de passage		SOLUTION FAITE AVEC L'ACIDE TARTRIQUE CRISTALLISÉ. Déviat. de la teinte de passage.	
	Avant la suraddition de l'acide borique. Solution T_3.	Après la suraddition de l'acide borique. Solution T'_3.	Avant la suraddition de l'acide borique. Solution T.	Après la suraddition de l'acide borique. Solution T'.
1849. Août 4	62°,5	64,98	69°,19	71°,91
5	63,5	66,98	"	"
7	66,5	68,98	"	"
10	67,5	69,97	"	"
26	Omise.	71,47	"	"
Sept. 18	69,0	71,91	69,19	71,91

Le phénomène que j'ai annoncé dans le paragraphe qui précède, devient évident par ces nombres. La suraddition de l'acide borique a fait croître immédiatement la déviation de la solution T_3, de même qu'elle a fait croître aussi celle de T. Seulement, la nouvelle solution T′, dérivée de T par cette addition d'acide borique, a tout de suite atteint son maximum final de pouvoir rotatoire; au lieu que la solution T'_3, semblablement dérivée de T_3, n'est arrivée à ce même maximum final qu'après six semaines; et elle y est arrivée par un progrès graduel, pendant lequel son énergie s'est toujours maintenue plus forte que celle de la solution T_3, comme elle l'avait été dès le premier moment où elle fut formée. Cet accroissement soudain du pouvoir rotatoire de T_3, par l'introduction d'une nouvelle quantité d'acide borique, prouve donc qu'aucune portion de cet acide n'y était restée à l'état inerte; et que l'infériorité primitive de son pouvoir, relativement à celui de la solution T, provenait de ce que, dans celle-ci, la réaction de l'acide borique cristallisé sur l'acide borique était complète, tandis que dans T_3 la même masse relative d'acide borique, quoiqu'elle fût impressionnée aussi en totalité par l'acide tartrique modifié, l'a été, dans les premiers moments, avec une énergie moindre, qui s'est progressivement accrue par la présence prolongée de ces deux corps.

14. Quoique les expériences précédentes me parussent ne laisser aucun doute sur la vérité de cette proposition, non plus que des autres dont j'ai présenté l'énoncé dans le § 7 de la section précédente, page 42, néanmoins la nouveauté inattendue des résultats qui en ressortaient, m'a paru exiger que je les confirmasse encore plus évidemment par des épreuves nouvelles, où je réunirais toutes les circonstances les plus propres à les constater définitivement. A cet effet, comme je l'ai annoncé déjà dans le § 18 de la section I de ce Mémoire, page 59, je préparai, avec le secours de M. A. Laurent, trois nouvelles solutions aqueuses d'acide tartrique, de même dosage, qui contenaient cet

acide dans ses trois modes de constitution les plus divers: cristallisé, fondu sans perte d'eau, fondu avec perte d'eau; et je constatai, de nouveau, l'égalité immédiate de leurs pouvoirs rotatoires, par les comparaisons expérimentales que j'ai alors rapportées, page 61. Ces mêmes solutions, que j'ai appelées alors A_e, A'_e, A_c, m'ont servi pour les nouvelles épreuves que je m'étais ici proposées, et que je vais exposer maintenant.

15. J'ai introduit, dans toutes trois, l'acide borique dans des proportions égales, mais telles que son poids s'y trouvât d'abord être seulement à peu près $\frac{1}{10}$ de celui de l'acide tartrique modifié ou non modifié, qu'elles renfermaient. Pour que l'on puisse les suivre individuellement dans cette première phase de mutation que je leur fis subir, je les désignerai, après leur changement, par un système de notation littéral, analogue à celui que je leur avais appliqué dans leur état primitif, page 61. Ainsi, en les prenant dans le même ordre où je les présentais alors, je dirai :

La solution primitive	A_e	est devenue	$(A)_e$,
	A'_e		$(A)'_e$,
	A_c		$(A)_c$.

Quand j'eus observé les effets de celles-ci, j'ai introduit dans toutes des quantités additionnelles d'acide borique encore relativement égales, telles que le poids ajouté de cet acide se trouva être encore de $\frac{1}{10}$ de l'acide tartrique primitif; ce qui le porta en somme à $\frac{2}{10}$ ou $\frac{1}{5}$, comme dans les expériences précédemment décrites. En leur appliquant, dans ce nouvel état, le même système de notation dérivatif que j'ai employé tout à l'heure, je dirai :

La solution primitive	A_e, d'abord changée en	$(A)_e$	est devenue finalem.	[A]
	A'_e	$(A)'_e$		[A]
	A_c	$(A)_c$		[A]

Ceci convenu, je vais les considérer par ordre sous ces désignations, dans ce qui va suivre.

Étude des trois solutions $(A)_e$, $(A)'_e$, $(A)_c$.

16. Les éléments de dosage de ces trois solutions se sont trouvés tels qu'on le voit dans le tableau suivant :

DÉSIGNATION des solutions considérées.	LEUR COMPOSITION PONDÉRALE. Proportion d'acide tartrique. ε.	Proportion d'acide borique. β.	Proportion d'eau. e.	DENSITÉ vraie observée. δ_r.	ÉTAT de l'acide tartrique employé.
$(A)_e$	0,244423	0,024358	0,731229	1,12553	Fondu sans perte d'eau.
$(A)'_e$	0,244484	0,024687	0,730829	1,13175	Fondu avec perte de 1 $\frac{1}{2}$ atome d'eau.
$(A)_c$	0,244257	0,024408	0,731335	Omise.	Cristallisé.

Dans l'empressement où j'étais d'observer les pouvoirs rotatoires de ces trois solutions, avant que ceux des deux premières se fussent accrus, j'ai omis de mentionner la densité de la dernière, où ce pouvoir était invariable. Au reste, l'identité de son dosage avec les deux autres suffisait pour prouver que sa densité devait être sensiblement égale à la leur, comme l'attestaient toutes les expériences précédemment rapportées. Or l'égalité des densités était le seul élément nécessaire pour légitimer la comparaison des pouvoirs rotatoires.

17. Sachant, par les épreuves déjà faites, que les durées de la liquéfaction de l'acide borique seraient inégales selon l'état de l'acide employé, j'ai fixé ici, avec soin, les époques d'introduction de cet acide, et celles auxquelles la liquéfaction s'est trouvée complète. Cette opération s'est accomplie dans les trois solutions, plus lentement que dans l'expérience analogue rapportée page 356, quoique la proportion d'acide borique relativement au tartrique fût moitié moindre. Mais ici la température ambiante n'était que d'environ 10 degrés, tandis qu'elle s'élevait à 22 degrés dans l'expérience de la page 356. Voici les durées observées :

Solution $(A)_e$ faite avec l'acide tartrique fondu sans perte d'eau. Introduction de l'acide borique 20 février 1850, à $11^h\frac{3}{4}$ AM. Liquéfaction finissant et à peu près totale, à 7^h PM. Durée de la liquéfaction, $7^h\frac{1}{4}$.

Solution $(A)'_e$ faite avec l'acide tartrique fondu, ayant perdu $1\frac{1}{2}$ atome d'eau. Introduction de l'acide borique le 20 février 1850, à 1^h PM. Liquéfaction complète, seulement le 21, à 4^h PM. Durée de la liquéfaction, 27^h.

Solution $(A)_c$ faite avec l'acide tartrique cristallisé. Introduction de l'acide borique le 20 février 1850, à 11^h AM. Incomplète, à $1^h\frac{1}{2}$ PM. Complète depuis longtemps, à 4^h PM. Durée de la liquéfaction, estimée au plus à 4^h.

18. Les trois solutions ainsi définies ont été introduites dans des tubes de longueurs à peu près égales, qui seront ci-dessous indiquées. Comme on ne voulait que constater comparativement les énergies de leurs pouvoirs rotatoires immédiats, on s'est borné à y mesurer les déviations de la teinte de passage, par substitutions alternatives. Tous les éléments essentiels de ces observations se voient réunis dans le tableau suivant :

DÉSIGNATION de la solution considérée.	DATE de l'observation. 1850.	LONGUEUR du tube d'observation. l.	DÉVIATION de la teinte de passage. α_j.	ÉTAT de l'acide tartrique employé.
$(A)_e$	Févr. 21 à 12^h	$516^{mm},2$	$+43^{\circ},6$	Fondu sans perte d'eau.
$(A)'_e$	22 à 4^hPM.	517,2	+ 39,6	Fondu avec perte de $1\frac{1}{2}$ atome d'eau.
$(A)_c$	21 à 12^h	514,5	+ 49,6	Cristallisé.

L'ordre d'énergie des actions rotatoires est encore le même que nous avons reconnu précédemment. La plus puissante est celle de la solution $(A)_c$ faite avec l'acide tartrique cristallisé; puis vient celle de la solution $(A)_e$ faite avec

l'acide tartrique fondu sans perte d'eau; enfin, la plus faible est celle de la solution $(A)'_e$, faite avec l'acide tartrique fondu, ayant perdu $1\frac{1}{2}$ atome d'eau. Les petites différences de longueur des tubes employés, n'empêchent pas de voir ce fait. Au contraire, leur sens est tel, que les différences des déviations α_j deviendraient plus grandes, si on les ramenait à des longueurs de tube exactement égales, d'après la loi de proportionnalité. J'ajoute que, non-seulement les déviations absolues ont été observées avec assez de soin pour que leurs valeurs relatives soient certaines, mais je les ai encore surabondamment vérifiées, en remplaçant successivement les trois tubes les uns par les autres sur l'appareil de polarisation, ce qui fournit des caractères aussi délicats qu'indubitables, pour constater et apprécier des différences d'action rotatoire bien plus petites qu'elles ne le sont ici, quand on est d'ailleurs assuré, comme je l'étais, que la loi de dispersion des plans de polarisation est pareille.

19. J'ai laissé subsister les solutions $(A)_e$, $(A)'_e$, pendant un jour seulement, afin de constater que leurs actions rotatoires s'accroissaient par degrés avec le temps, comme je l'avais reconnu dans d'autres cas; ce qui s'opérait ici avec plus de lenteur à cause du peu d'élévation de la température. Mais, après avoir vu le fait, je me hâtai de reprendre les trois solutions, pour y introduire un supplément additionnel d'acide borique, qui portât le poids de cet acide à une proportion double; c'est-à-dire à environ $\frac{1}{5}$ du poids de l'acide tartrique fondu ou cristallisé, qu'elles contenaient. J'obtins ainsi les trois nouvelles solutions dérivées $[A]_e$, $[A]'_e$, $[A]_c$, dont les dosages sont rapportés dans le tableau suivant:

DÉSIGNATION des solutions considérées.	LEUR COMPOSITION PONDÉRALE.			DENSITÉ vraie observée.	ÉTAT de l'acide tartrique employé.
	Proportion d'acide tartrique. ε.	Proportion d'acide borique. β.	Proportion d'eau. e.	δ_r.	
$[A]_e$	0,238579	0,047646	0,713775	1,13248	Fondu sans perte d'eau.
$[A]'_e$	0,238731	0,047636	0,713633	1,14017	Fondu avec perte de $1\frac{1}{2}$ atome d'eau.
$[A]_c$	0,238391	0,047833	0,713775	1,13491	Cristallisé.

L'identité de dosage de ces trois solutions est aussi exact qu'on peut espérer de l'établir pratiquement; et l'on voit en outre qu'elles se trouvent maintenant amenées à un état de composition presque absolument pareil à celui de leurs analogues déjà étudiées plus haut, page 344.

20. Le supplément d'acide borique a été beaucoup plus lent à se liquéfier, dans les trois solutions, que ne l'avait été la première dose qu'on y avait introduite. Voici les durées observées de ce phénomène. La température ambiante était d'environ 11 degrés.

Solution $[A]_e$ faite avec l'acide tartrique fondu sans perte d'eau. Introduction du supplément d'acide borique le 22 février 1850, à $12^h\frac{1}{4}$. Elle n'est pas encore complète le lendemain 23, à 5^h PM.; mais il reste peu d'acide à dissoudre. Elle s'est achevée pendant la nuit du 23 au 24; et l'on estime qu'elle a dû être terminée le soir du 23 vers 11^h PM. Alors la durée de la liquéfaction aurait été 33^h environ.

Solution $[A]'_e$ faite avec l'acide tartrique fondu, ayant perdu $1\frac{1}{2}$ atome d'eau. Introduction du supplément d'acide borique le 23 février 1850, à $4^h\frac{1}{2}$ PM. La solution était loin d'être complète le lendemain 24, à $5^h\frac{1}{4}$ PM.; elle ne l'était pas le 25 à $6^h\frac{1}{2}$ AM., ni à 9^h PM. Elle ne l'était pas même le 26 à 7^h AM. Enfin, le 27 au matin, vers 7^h AM., il restait encore à dissoudre quelques milligrammes. C'est pourquoi j'ai plongé quelques in-

stants la fiole dans une eau à peine dégourdie,pour élever sa température; et la dissolution s'est achevée promptement. La durée de la liquéfaction spontanée, à la température ambiante de 10 degrés, a donc surpassé 87^h.

Solution $[A]_c$ faite avec l'acide tartrique cristallisé. Introduction du supplément d'acide borique le 24 février 1850, à $1^h\frac{1}{3}$ PM. Elle n'était pas complète le 24, à $9^h\frac{3}{4}$ PM. Quoique déjà avancée, elle ne l'était pas même encore tout à fait le 25, à $6^h\frac{1}{2}$ AM. Enfin elle l'a été ce même jour 25, vers midi. La durée de la liquéfaction peut donc être estimée avoir été de $22^h\frac{1}{2}$.

Ces intervalles de liquéfaction présentent ainsi, entre eux, des inégalités de même sens, que celles qui s'étaient manifestées après l'introduction de la première dose d'acide borique. La liquéfaction de cet acide est la plus rapide en présence de l'acide tartrique cristallisé; elle est plus lente, en présence de l'acide tartrique fondu sans perte d'eau; plus lente encore en présence de l'acide tartrique fondu, ayant perdu $1\frac{1}{2}$ atome d'eau. La dissemblance si marquée de ces effets ne confirme-t-elle pas avec évidence, ce que l'inégalité des pouvoirs rotatoires indique; je veux dire, une affinité réciproque des deux acides, s'exerçant avec des énergies actuellement inégales dans les trois états où l'acide tartrique a été amené? Et n'a-t-on pas encore une nouvelle preuve, un caractère décisif de cette affinité, dans le mode même de son action, qui s'exerce avec plus de lenteur, conséquemment avec moins d'énergie, sur la deuxième dose d'acide borique que sur la première, pour un même état de l'acide tartrique employé?

21. Les trois solutions $[A]_e$, $[A]'_e$, $[A]_c$, préparées comme je viens de le dire, ont été introduites, aussitôt qu'elles ont été faites, dans des tubes de longueurs l, à peine différentes, dont les dimensions précises seront tout à l'heure indiquées; et l'on y a observé immédiatement les déviations respectives de la teinte de passage, dont on a ensuite con-

stamment suivi le progrès d'accroissement ultérieur. Tous ces résultats, pour être rigoureusement comparables, devraient être ramenés au cas d'une égale longueur des tubes, par une correction fondée sur la loi de proportionnalité. Mais, comme cette correction serait à peine sensible, et qu'elle est d'ailleurs très-facile à faire, j'ai préféré présenter ici les valeurs observées elles-mêmes, en laissant à chacun le soin de leur appliquer, s'il le veut, cette rectification, dont la petitesse ne changerait rien eux conséquences que je veux établir. Je me borne à dire que les mesures qui vont être rapportées, ont été toujours prises comparativement, dans des conditions de température pareilles pour les trois solutions. Car on les substituait, à chaque fois, l'une après l'autre, sur l'appareil de polarisation, dont le zéro avait été préalablement déterminé par une plaque à deux rotations, de l'espèce la plus sensible. Après ces explications, le tableau suivant se comprendra de lui-même :

DATES des observations faites vers midi.			DÉVIATIONS RESPECTIVES DE LA TEINTE DE PASSAGE.			TEMPÉRATURE commune.
			$[A]_e$ $l = 516^{mm},2$	$[A]'_e$ $l = 515^{mm},35$	$[A]_c$ $l = 516^{mm},9$	
1850.	Février	24	$+ 60^\circ,6$	Incomplète.	$70^\circ,1$	$13^\circ,0$
		25	62,4	Incomplète.	"	"
		27	63,1	$+ 53^\circ,6$	"	11,0
	Mars	3	63,6	$55^\circ,6$	"	11,5
		12	65,6	$60^\circ,6$	"	12,0
		30	68,1	$65^\circ,6$	70,1	13,0
	Avril	19	69,6	$69^\circ,6$	70,1	15,0

Mai 14. L'inclémence de la saison ne m'a pas offert un assez beau ciel pour faire plus tôt les observations finales, dans des conditions assez favorables pour espérer d'obtenir le degré de précision que je voulais y apporter. Mais j'ai

enfin pu saisir l'occasion aujourd'hui, et je ne l'ai pas laissée échapper. Le séjour prolongé des trois solutions, dans leurs tubes respectifs de cuivre étamé, en avait dissipé et évaporé une très-petite portion par les jointures des bouchons terminaux, ce qui a nécessité que l'on enfonçât ceux-ci un peu davantage. Cette opération a diminué chaque épaisseur de 4 millimètres, et les a respectivement réduites à $512^{mm},2$; $511^{mm},35$; $512^{mm},9$. Mais on a ramené les deux premières déviations à cette dernière longueur par la loi de proportionnalité, ce qui les augmentait seulement d'une petite fraction de degré, et rendait tous les résultats immédiatement comparables. On a omis, par inadvertance, d'observer la température, qui devait être d'environ 14 ou 15 degrés. Mais cela importe peu, étant commune aux trois tubes, qui étaient placés à côté les uns des autres, dans le cabinet obscur. Il était fort difficile de découvrir quelque différence entre les trois déviations; et cela même était impossible par une observation unique. C'est pourquoi j'ai réitéré plusieurs fois la mesure de chaque élément, et j'ai pris la moyenne des résultats. Les observations au verre rouge, en particulier, ont été si favorisées par un éclat constant du ciel, que, dans trois séries, comprenant chacune dix mesures distinctes, l'amplitude des écarts partiels n'a pas excédé $\pm 1^{\circ}$, sur 50°. Je suis entré dans ces détails, pour montrer qu'on peut avoir confiance dans les résultats que je vais rapporter. Je désigne ceux qui appartiennent à chaque solution, par les mêmes symboles littéraux qui sont placés en tête du tableau précédent, page 366; et je rappelle que toutes les mesures de déviations sont ramenées à l'épaisseur commune $512^{mm},9$.

		$[A]_e$	$[A]'_e$	$[A]_c$
Déviation de la teinte de passage observée..................	α_j	68°,59	68°,77	69°,00
Déviation à travers le verre rouge observée..................	α_r	51,97	51,86	52,05
Rapport de dispersion conclu..	$\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$	$\frac{22,73}{30}$	$\frac{22,64}{30}$	$\frac{22,78}{30}$
Pouvoir rotatoire absolu $[\alpha]_r$ pour 100 millimètres, conclu.	$\frac{\alpha_r}{l\varepsilon\delta}$	37°,502	37°,147	37°,509

22. Les nombres contenus dans ce tableau confirment pleinement tous les résultats que nous avaient offerts les expériences précédentes.

D'abord, en comparant les déviations initiales des solutions $[A]_e$, $[A]'_e$, $[A]_c$ avec celles de leurs analogues $(A)_e$, $(A)'_e$, $(A)_c$ rapportées page 362, on voit qu'ici, comme dans l'expérience antérieure de la page 358, la suraddition de l'acide borique les a subitement accrues, et dans une proportion bien plus marquée qu'alors, parce que les quantités surajoutées aux doses primitives étaient, dans ces dernières, relativement bien plus considérables. La conséquence qui se déduit de ce phénomène est donc la même que nous avions inférée page 359, et qui se manifeste seulement ici avec plus d'évidence. C'est-à-dire que la faiblesse relative des déviations initiales exercées par $(A)_e$ et $(A)'_e$, comparativement à $(A)_c$, ne provenait pas de ce qu'une portion de l'acide borique contenu dans ces deux premières solutions aurait échappé dans les premiers instants à l'action de l'acide tartrique fondu, et y serait restée temporairement à l'état inerte; mais que la masse tout entière de cet acide borique s'y trouvait effectivement impressionnée, avec une énergie moléculaire moindre que dans $(A)_c$, à dosage égal.

On voit ensuite que cette énergie, d'abord incomplète, s'est progressivement fortifiée avec le temps, jusqu'à égaler finalement celle de l'acide cristallisé; puisque les déviations exercées par $[A]_e$ et $[A]'_e$ se sont continuellement accrues, jusqu'à atteindre des valeurs égales à $[A]_c$, ou à peine différentes ; ce que nous avions vu pareillement s'opérer dans toutes les expériences qui précédaient.

En joignant ces derniers résultats à ceux qui ont été établis dans la section I de ce Mémoire, on aura la démonstration expérimentale complète des trois propositions que j'y avais énoncées, pages 42-44, § 7.

23. La première de ces propositions exprime un fait complexe, qui est attesté par l'expérience, mais dont la cause physique, ainsi que le mode d'accomplissement, échappent jusqu'ici à toute interprétation. Si l'on prend des masses égales A_c, A_e, A'_e d'acide tartrique solide, cristallisé, ou fondu sans perte d'eau, ou fondu avec une perte d'eau pouvant s'élever jusqu'à $1\frac{1}{2}$ atome, et que l'on dissolve séparément ces trois masses dans un même poids d'eau E, les trois solutions étudiées avec toute la précision que l'expérience peut atteindre, se montrent identiquement semblables dans leurs densités, tant absolues que relatives à leur dosage. Elles le sont aussi pour le sens, l'énergie, et les lois de dispersion de leurs pouvoirs rotatoires. Les réactions qui se sont opérées entre leurs éléments ne manifestent aucune différence que l'on puisse constater, ni apprécier par l'observation.

24. Mais, si l'on introduit séparément, dans les trois solutions, des poids égaux B d'acide borique cristallisé, les effets éprouvés par cet acide s'y montrent aussitôt dissemblables. Sa liquéfaction en présence de la masse d'acide cristallisé A_c est la plus rapide; elle est plus lente en présence de la masse A_e, qui a été fondue sans perte d'eau; plus lente encore en présence de la masse A'_e, qui a été

fondue avec perte d'eau. Les trois solutions résultantes $(A)_c$, $(A)_e$, $(A)'_e$ étant observées optiquement aussitôt après la liquéfaction complète de l'acide borique, présentent des inégalités correspondantes, extrêmement marquées, dans les énergies de leurs pouvoirs rotatoires. Celui de $(A)_c$ est le plus fort; celui de $(A)_e$ plus faible; celui de $(A)'_e$ plus faible encore. Mais le premier reste invariable, tandis que les deux autres croissent par degrés avec le temps, jusqu'à atteindre finalement la même limite, avec d'autant plus de rapidité que la température est plus haute. Cette infériorité initiale des pouvoirs rotatoires de $(A)_e$ et de $(A)'_e$ ne provient pas de ce qu'une portion seulement de la masse d'acide borique B, y serait d'abord impressionnée comme dans $(A)_c$, le reste demeurant à l'état inerte; après quoi ce reste céderait, peu à peu, ses molécules à une affinité devenue par degrés plus puissante. L'expérience prouve, au contraire, que la totalité de la masse B est simultanément impressionnée dès le premier moment, et à toutes les époques ultérieures de la réaction; mais elle l'est ainsi par une affinité qui devient progressivement de plus en plus énergique, jusqu'à ce qu'elle atteigne, avec le temps, sa limite finale. Or, que l'affinité mutuelle de deux systèmes matériels, ayant des compositions et des masses constantes, ait besoin d'un certain temps pour atteindre son maximum d'effet, c'est un phénomène qui n'a rien que de conforme aux idées que nous pouvons nous former sur les forces chimiques; quoique, dans la presque universalité des cas réalisables, ce temps puisse être si court qu'il nous devienne impossible de l'apprécier. Et il ne serait même pas du tout improbable que cette durée d'accomplissement, insensible pour nous, fût effectivement très-différente, dans les combinaisons que les substances diverses forment, en apparence instantanément, sous nos yeux.

25. Cette considération m'a porté à chercher si l'acide

tartrique fondu se distinguerait encore du cristallisé, par la faiblesse relative de son action initiale, quand on le mettrait en présence d'une base puissante, pour laquelle son affinité serait plus forte que pour l'acide borique. Dans ce dessein j'ai fait l'expérience suivante, que je rapporterai comme exemple, quoique l'issue en ait été moins concluante que je ne l'aurais désiré. Mais elle pourra du moins servir à faire voir les difficultés que présente ce genre d'épreuves.

26. Je me suis procuré une certaine quantité de soude solide caustique bien pure, et surtout exempte de sels insolubles. Elle était hydratée, et je n'ai pas déterminé la proportion d'eau qu'elle contenait. Mais, par la manière dont j'opérais, je n'avais pas besoin de la connaître.

D'une autre part, M. A. Laurent me fit une nouvelle préparation d'acide tartrique fondu, puis redevenu solide et amorphe, dont je le priai de pousser la perte d'eau aussi loin que possible, sans aller jusqu'à le dénaturer, ou à le rendre partiellement insoluble. Il y réussit avec une admirable adresse. La masse d'acide cristallisé P_1 soumise à l'opération, pesait avant la fusion $63^{gr},886$; et après, 56,849; de sorte qu'elle avait perdu $7^{gr},037$. Nommant donc P le poids réduit, on aura, conformément à la notation que j'ai précédemment adoptée,

$$P = P_1 (1 - 0,11015).$$

Le nombre annexé ici à l'unité sous la parenthèse étant comparé au tableau dressé à la page 39, § 14 de la section I du présent Mémoire, on voit que la masse d'acide tartrique cristallisé P_1 avait perdu ici par la fusion presque la totalité de ses deux atomes d'eau, dont il lui restait seulement une fort petite fraction; et pourtant, on verra tout à l'heure qu'elle s'est trouvée encore complétement soluble dans l'eau, à la température ambiante, qui était d'environ 13 degrés.

27. Avant de mettre cet acide fondu en contact avec la soude, j'ai voulu, pour plus de prudence, effectuer cette opération sur l'acide tartrique cristallisé, que je voulais employer pour terme de comparaison. A cet effet, dans une fiole de verre bouchant à l'émeri, et séchée intérieurement, j'ai introduit une certaine quantité de cet acide préalablement pulvérisé, dont j'ai déterminé le poids par différence; puis j'y ai ajouté une quantité de soude solide concassée, que des essais antérieurs me faisaient prévoir être plus que suffisante pour le saturer, et j'en ai déterminé aussi le poids. J'ai ensuite agité la fiole pour mêler assez approximativement les parties de ce système, et j'y ai introduit goutte à goutte de l'eau distillée qui a développé une vive chaleur, sans toutefois rien projeter au dehors de la matière du mélange. Cette première excitation s'est peu à peu calmée par l'addition ultérieure de l'eau; et j'ai fini par obtenir une solution complétement liquide, pour laquelle je connaissais, séparément, les poids employés d'acide tartrique cristallisé A_c, de soude solide hydratée S, et d'eau ajoutée E. Je rapporterai tout à l'heure son dosage exact, et je la désignerai ultérieurement par S_c.

28. Ce mode de préparation, qui m'avait semblé ici très-commode, aurait eu un inconvénient décisif, si j'avais voulu l'appliquer à l'acide tartrique fondu. Car la vive impression de chaleur que cet acide en aurait reçue, au moment de l'introduction de l'eau, aurait dû le rapprocher de son état primitif, ou peut-être le lui restituer en totalité, indépendamment de l'affinité propre que la soude exercerait sur lui. En conséquence, je procédai d'une autre manière. Ayant introduit un poids connu de ma soude solide dans une fiole de verre sèche F, bouchant à l'émeri, j'y ajoutai de l'eau, qui, en la liquéfiant, développa une vive chaleur; puis en pesant le tout après que cette chaleur se fut dissipée, j'obtins une solution dont je connaissais le dosage. Je formai de même à part, dans une autre

fiole pesée F′, une solution aqueuse de mon acide tartrique fondu, dont je calculai d'avance les proportions de telle sorte, qu'étant réunie à la solution de soude, il en résultât un système de même dosage que S_c. Ces préparations faites, je pesai un entonnoir de verre v, et un tube t d'introduction, qui me servirent pour verser peu à peu ma solution d'acide fondu dans la solution de soude; ce qui s'effectua sans une élévation marquée de température; d'autant que j'avais pris soin de placer la fiole F dans une cuvette contenant de l'eau froide. Pesant alors la fiole F′ après avoir reporté sur son orifice l'entonnoir v et le tube t, je connus, par différence, le poids du liquide acide qui y était resté adhérent, conséquemment le poids de ce même liquide que j'avais introduit dans la solution sodique; ce que je pus vérifier encore, par le poids de la solution totale qui se trouva ainsi renfermée dans la fiole F. Je désignerai cette seconde solution par S_e.

Voici maintenant quelles ont été les proportions pondérales des deux solutions ainsi formées.

DÉSIGNATION de la solution considérée.	LEUR COMPOSITION PONDÉRALE.			DENSITÉ vraie observée.	ÉTAT de l'acide tartrique employé.
	Proportion d'acide tartrique. ε.	Proportion de soude hydratée solide σ.	Proportion d'eau libre. e.	δ_v.	
S_c	0,201054	0,118856	0,680090	1,20822	Cristallisé.
S_e	0,201311	0,1192673	0,6794217	1,21582	Fondu avec perte d'eau presq. totale.

29. J'ai introduit ces deux solutions dans des tubes en verre, de longueurs presque égales; pour la première S_c, $148^{mm},50$; pour la deuxième S_e, $146^{mm},25$. Mais j'ai réduit la déviation observée de S_e à ce qu'elle aurait été dans la première longueur, d'après la loi de proportionnalité;

c'est-à-dire en la multipliant par $\frac{148,50}{146,25}$ ou $1 + \frac{1}{65}$. Après cette réduction, les résultats à comparer ont été tels que je vais les dire :

La solution S_c, vue à travers le tube, paraît incolore.
Déviation de la teinte de passage $+ 14°,00$ ↗.

La solution S_e, vue à travers le tube, paraît jaune.
Déviation de la teinte de passage $+ 13°,20$ ↗.

Ces déviations, observées de nouveau après vingt-quatre heures de séjour dans les tubes, ont présenté chacune la même valeur.

Le petit excès que l'on remarque dans la déviation de S_c sur celle de S_e, doit être attribué, pour une certaine part, à la coloration propre de S_e, et aussi à ce que l'acide tartrique employé dans ce second cas, pouvait bien avoir perdu quelque faible portion de ses éléments actifs, outre de l'eau, dans la forte fusion qu'il avait subie; ce qui est rendu très-vraisemblable par l'odeur sensible de caramel qui s'en exhalait vers la fin de cette opération. En tenant compte de ces deux circonstances, et considérant que les mesures des déviations ne sauraient être absolument rigoureuses, on reconnaîtra que les nombres ici rapportés ne constatent pas de différence certaine entre les actions rotatoires des deux solutions; et que, si une telle différence existe en réalité, elle est moindre que ces nombres ne semblent le dire.

30. Ces observations étant faites, j'ai pris les résidus des deux solutions S_c, S_e, et j'y ai introduit des quantités d'acide borique respectivement proportionnelles aux quantités d'acide tartrique qu'elles contenaient. J'ai obtenu ainsi deux nouvelles solutions S'_c, S'_e, dont les dosages étaient encore pareils entre eux, quoique différant des précédentes. Elles sont composées comme il suit :

NATION le olution isidé-rée.	LEUR COMPOSITION PONDÉRALE.				DENSITÉ vraie observée.	ÉTAT de l'acide tartrique employé.
	Proportion d'acide tartrique. ε.	Proportion de soude hydratée solide. σ.	Proportion d'acide borique. β.	Proportion d'eau libre. e.	δ_v.	
S'_c	0,1926040	0,1138697	0,0420299	0,6515056	1,21425	Cristallisé.
S'_e	0,1927640	0,1142037	0,0424569	0,6505754	1,22284	Fondu avec perte d'eau presque totale.

31. J'ai introduit ces solutions dans des tubes de verre de longueur presque égale : pour la première S'_c, 146^mm^,7 ; pour la seconde S'_e, 148^mm^,50. Mais j'ai réduit la déviation observée de S_c à ce qu'elle aurait été dans cette dernière longueur par la loi de proportionnalité, c'est-à-dire en la multipliant par $\frac{148,5}{146,7}$ ou $1 + \frac{2}{163}$. Après cette réduction, les déviations des deux solutions deviennent comparables entre elles, et à celles des précédentes dont elles dérivent. Voici les résultats ainsi obtenus :

La solution S'_c, vue à travers le tube, paraît incolore.
La déviation de la teinte de passage est $+ 22°,27$ ↗.

La solution S'_e, vue à travers le tube, paraît jaune.
La déviation de la teinte de passage est $+ 20°,50$ ↗.

Observées de nouveau après vingt-quatre heures, les déviations se retrouvent les mêmes.

32. De là dérivent deux conséquences :

Premièrement, l'addition de l'acide borique a manifestement accru le pouvoir rotatoire des deux solutions. D'après le degré d'hydratation approximativement connu de la soude solide qu'on y avait employée, la proportion de soude a[illegible] [illegible]rait être plus que suffisa[illegible] [illegible]ux acides ;

et en effet leur alcalinité se montrait manifeste aux papiers réactifs.

Secondement, la différence $1^{\circ},77$, dont la déviation de S'_c était supérieure à celle de S'_e, a été constatée sans possibilité de doute, non-seulement par des mesures absolues, mais aussi par des substitutions successives, et alternées, des deux tubes l'un à l'autre; ce qui manifestait immédiatement le sens de cette différence, et en fournissait l'évaluation. Ces deux éléments qui la caractérisent, se trouvent ici en accord avec ce que nous avaient déjà présenté les solutions S_c, S_e, antérieurement à l'introduction de l'acide borique; et l'on doit de même l'attribuer, au moins en partie, peut-être en totalité, aux deux causes physiques ci-dessus signalées : c'est-à-dire à la coloration propre de la solution S'_e, tandis que S'_c est incolore; comme aussi à ce que l'acide tartrique fondu employé dans S'_e, ayant perdu, sous l'influence du feu, les $\frac{11}{12}$ de son eau de cristallisation, il pouvait fort bien avoir éprouvé quelque déchet dans la quantité ou la constitution de ses autres principes actifs. En tenant compte de ces deux circonstances, on devra donc reconnaître que l'acide tartrique, fondu avec une perte d'eau presque totale, et l'acide tartrique cristallisé, après avoir été mis en présence de la soude, ont immédiatement réagi sur l'acide borique avec une énergie sensiblement égale; ce qui ne serait certainement pas arrivé, pour l'acide fondu, d'après les expériences précédentes, s'il n'avait pas, au préalable, été soumis à l'influence de cet alcali. De là semble résulter cette induction très-naturelle : que l'affinité puissante de la soude pour l'acide tartrique a ramené immédiatement à l'état de constitution complète, celui qui avait été mis en fusion; effet que l'eau seule n'aurait pas pu opérer avec la même instantanéité, quoiqu'elle y parvienne aussi avec le temps, comme le prouve la restitution complète du pouvoir rotatoire, à la suite d'un séjour suffisamment prolongé dans ce liquide. Les chimistes

avaient admis sans difficulté ce retour de l'acide tartrique fondu, à son état primitif, par son séjour prolongé dans l'eau, en s'appuyant sur ce qu'ils le voyaient alors reprendre toutes ses réactions habituelles. Mais cela ne décidait pas irrécusablement que sa restauration fût complète pour toute sa masse, comme les effets optiques le montrent. Une dernière épreuve restait à faire, et je ne l'ai pas négligée. J'avais une masse d'acide tartrique qui avait subi plusieurs fois des alternatives de fusion et de solidification dans une même cuve de verre, à des températures qui l'avaient maintenue longtemps bouillante. Après une dernière épreuve, à la suite de laquelle je l'avais laissé de nouveau se solidifier, j'en ai fait redissoudre une portion dans l'eau froide; et j'ai abandonné la solution à son évaporation spontanée, dans une de mes chambres d'expérience. Après quelques mois, il s'y est déposé de très-beaux cristaux, parfaitement nets et définis, que j'ai séparés de l'eau mère, et je les ai remis à M. Pasteur pour les étudier. Il les a trouvés *tous complétement identiques aux cristaux d'acide tartrique ordinaire*, ce qui fournit le dernier caractère décisif de leur complète réhabilitation.

33. D'après cela, il faut concevoir que, dans toutes les expériences précédentes, l'acide tartrique auquel on a enlevé une portion de son eau par la fusion, étant dissous dans ce liquide, s'en approprie peu à peu la quantité qui est nécessaire à sa masse pour se reconstituer à l'état d'acide cristallisé; ce qui diminue d'autant la proportion d'eau qui reste libre en sa présence. Ainsi, pour analyser complétement le phénomène de l'égalité finale à laquelle les déviations se trouvent amenées, dans ces solutions, et dans celles qui sont faites avec l'acide cristallisé, suivant des proportions pareilles de dosage, après comme avant l'introduction de l'acide borique, il faudrait effectuer, pour ce dernier cas des solutions ternaires, un calcul semblable à celui que nous avons fait pour les solutions purement aqueuses dans le § 11 de la sec-

tion I, page 47. C'est-à-dire qu'il faudrait ramener mathématiquement l'acide tartrique modifié, à l'état d'acide cristallisé, en lui restituant par le calcul la quantité d'eau qu'il a perdue par la fusion, quantité que l'on retrancherait de l'eau totale mise en sa présence ; après quoi on considérerait l'acide tartrique restitué, l'eau restée libre, et l'acide borique introduit, comme les trois corps en présence, d'où la déviation résulte ; et l'on verrait comment elle peut se trouver, sinon rigoureusement, du moins si approximativement égale à celle qu'aurait produite le même poids d'acide cristallisé, si on l'eût employé immédiatement au lieu de l'acide fondu. Mais cette comparaison théorique a pu être effectuée sur les solutions purement aqueuses d'acide tartrique, parce que nous avions une formule générale qui exprimait leurs pouvoirs rotatoires, pour toutes les proportions possibles de leurs deux éléments constitutifs, ce que nous ne possédons pas encore pour les solutions ternaires dont l'acide borique fait partie. Nous n'avons, pour celles-ci, que des cas disjoints de la loi hyperbolique qui s'y applique ; et nous pouvons seulement apprécier par là le sens, non la loi, des variations, auxquelles ses coefficients sont assujettis, quand la proportion relative de l'eau à l'acide tartrique change (*). Ce sens est rendu manifeste par

(*) Je viens enfin de franchir ce dernier pas, où je m'étais trouvé arrêté depuis tant d'années. Étant donnée une solution ternaire d'acide tartrique, d'acide borique et d'eau, faite suivant des proportions de dosage *quelconques*, mais connues, je puis assigner numériquement quelle devra y être la valeur du pouvoir rotatoire absolu $[\alpha]_r$; et l'évaluation ainsi obtenue est parfaitement conforme à l'expérience. Cette déduction se tire très-simplement des principes généraux que j'ai rassemblés dans le Mémoire actuel, et dans les précédents. On verra même, quand on la connaîtra, que la même méthode de computation est applicable à tous les systèmes ternaires, dans lesquels un corps naturellement doué de pouvoir rotatoire, est associé, sans décomposition chimique, à deux autres qui, ne possédant pas individuellement ce pouvoir, le reçoivent de lui par combinaison. J'espère pouvoir exposer le principe de cette généralisation dans le cahier prochain des *Annales*. Mais, en attendant, j'ai laissé subsister ici les raisonnements indirects que j'avais employés sans la connaître, parce qu'ils suffisent au but que je m'étais momentanément proposé.

les trois tableaux qui sont insérés à la fin de mon Mémoire *Sur l'emploi de la lumière polarisée pour étudier diverses questions de mécanique chimique* (Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XI, page 112). D'après cela, si l'on applique aux solutions ternaires d'acide tartrique, d'eau et d'acide borique, le même mode de calcul que nous avons employé dans la section I, § 11, page 46, pour les solutions purement aqueuses où ce dernier acide n'entre pas; et que l'on y représente algébriquement les coefficients de la loi hyperbolique par des lettres, dont les valeurs doivent varier avec la proportion relative de l'eau à l'acide tartrique, on pourra établir pour les solutions ternaires une formule analogue à celle que nous avions obtenue alors. Mais on ne pourra, de même, la conduire jusqu'aux évaluations numériques. On verra seulement que, d'après le sens de variation reconnu des coefficients hyperboliques, les changements opérés dans les valeurs des déviations, par la réintégration de l'eau dans l'acide tartrique, sont exprimés par des termes qui croissent et décroissent en sens opposés. C'est-à-dire que si, d'une part, l'augmentation de poids que l'acide acquiert en reprenant de l'eau tend à augmenter la déviation, d'une autre part la diminution correspondante de l'eau restée libre l'affaiblit. Et il est vraisemblable, il est même de conséquence nécessaire, que, pour ce cas, comme pour celui des solutions purement aqueuses, la résultante totale de ces changements de la déviation soit extrêmement faible dans les conditions de dosage réalisables par l'expérience; puisque, en fait, ils sont imperceptibles aux procédés d'observation les plus précis. Ce résultat serait impossible à comprendre, si dans ces phénomènes, on voulait considérer l'acide tartrique comme le seul corps actif, parce que, parmi les trois éléments mis en présence, il est le seul qui possède un pouvoir rotatoire propre. Mais la difficulté disparaît, lorsque, par une appréciation plus juste de ce genre

de phénomènes, on envisage toute la masse de l'eau, et toute celle de l'acide borique, comme devenant elles-mêmes actives, et acquérant le pouvoir rotatoire, sous l'influence de l'acide tartrique qui les impressionne en totalité. De manière que l'ensemble des trois corps compose un système moléculaire nouveau, dont toutes les parties concourent simultanément, avec des énergies diverses, à produire l'effet optique total qu'on observe. Cette action simultanée de toutes les parties des systèmes solides ou liquides qui exercent le pouvoir rotatoire, soit qu'elles le possèdent par elles-mêmes ou qu'elles l'acquièrent par communication, est le principe général qu'il faut toujours avoir présent à l'esprit quand on étudie ces phénomènes. Et c'est surtout pour faire sentir la nécessité de son application continuelle, que je suis entré dans les détails abstraits que je viens d'exposer. Car il est la clef de tous les effets complexes que présentent les pouvoirs rotatoires, et on ne saurait les suivre ni les comprendre sans son secours (*).

34. L'affinité mutuelle de l'acide tartrique et de l'acide borique, dont les phénomènes rotatoires offrent des preuves si manifestes, donne à ces deux corps tant de tendance l'un pour l'autre, qu'elle détermine entre eux une réaction immédiate, quand on les met en présence dans l'eau, non pas à l'état libre, mais déjà préalablement combinés et cristallisés avec des bases puissantes, qui neutralisent complétement leur acidité propre. C'est ce que montre l'expérience suivante.

J'ai pris de beaux cristaux de tartrate sodique, dont j'ai formé à froid une solution aqueuse T, ayant les proportions de dosage suivantes, auxquelles je joins sa densité observée:

(*) Cette simultanéité d'action sera rendue, pour ainsi dire, matériellement manifeste, dans le Mémoire que j'ai annoncé en note, page 378, sur le pouvoir rotatoire des systèmes ternaires. Car on y verra comment, et pour quelle part, les trois éléments de leur dosage coopèrent à sa formation.

PROPORTION de tartrate sodique. ε.	PROPORTION d'eau. e.	DENSITÉ VRAIE. δ_v.
0,248998	0,751002	1,155848

Je l'ai observée optiquement dans un tube dont la longueur était de $523^{mm},3$. Elle y paraissait incolore. Elle exerçait un pouvoir rotatoire assujetti aux lois générales de dispersion, qui sont communes à toutes les combinaisons de l'acide tartrique avec les bases. Le mode spécial propre à cet acide, quand il est libre, avait disparu. La déviation de la teinte de passage s'est trouvée être $+42^{\circ}$↗.

J'ai pris de cette solution T, $192^{gr},069$, dans lesquels je suis parvenu à faire dissoudre à froid $11^{gr},485$ de borax cristallisé *ordinaire*, c'est-à-dire de borate sodique à 10 atomes d'eau. Il a fallu augmenter peu à peu la proportion de la solution primitive T jusqu'à cette limite de poids, pour dissoudre complétement tout le borax, en dépassant toute chance de précipitation. Alors le nouveau système que je nommerai T_1 pesait $203^{gr},554$, qui se répartissaient comme on le voit ici :

Tartrate sodique neutre........	$47^{gr},8248$
Borax ordinaire..............	11,485
Eau libre....................	144,2442
Somme égale..................	203,5540

Ou, en rapportant les éléments du dosage à l'unité de poids :

PROPORTION de tartrate sodique. ε.	PROPORTION de borax ordinaire. β.	PROPORTION d'eau libre. e.	DENSITÉ VRAIE observée. δ_v.
0,234949	0,0564223	0,7086283	1,17274

Cette solution T_1 a été observée optiquement dans un tube dont la longueur était de 522^{mm},35. Elle était incolore; et elle exerçait un pouvoir rotatoire dont le mode de dispersion était semblable à celui de T_1. Mais il était beaucoup plus énergique; car la déviation de la teinte de passage s'est trouvée être $+51°,5$, au lieu de $42°$.

Ce résultat n'a pas seulement été obtenu par des mesures absolues; on l'a constaté aussi par des substitutions successivement alternées, entre celle-ci et une portion de la première T, qui avait été conservée à dessein dans son tube d'observation propre.

35. Ainsi, la puissante affinité de combinaison que la soude exerçait séparément sur chacun des deux acides, ne les a pas empêchés d'être immédiatement sensibles à leur présence mutuelle; et de former ensemble, dans le système total, un groupe moléculaire nouveau, associé aux autres éléments de ce système, mais manifestant son existence propre par un accroissement considérable du pouvoir rotatoire. Ce fait, joint à tant d'autres, montre bien que des molécules matérielles, mises en présence dans un milieu liquide où elles sont libres de se mouvoir, sous l'influence de son action, peuvent former entre elles, et avec ce milieu, des combinaisons complexes, dont l'existence est attachée à cet ensemble de conditions. Et non-seulement il n'y a aucune raison logique ou mécanique, qui autorise à exiger que de telles combinaisons ne se forment qu'entre des proportions définies de leurs principes consti-

tuants ; mais de plus, tous les caractères de variation que l'observation de leurs pouvoirs rotatoires y fait découvrir, prouvent précisément le contraire.

36. Je m'étais proposé de joindre ici une dernière expérience, dans laquelle l'action réciproque de l'acide tartrique et de l'acide borique, sous l'influence de l'eau, se manifeste immédiatement par des effets physiques, distincts du pouvoir rotatoire. Mais ces effets présentent des phases d'accomplissement qui exigent du temps pour être parcourues ; et j'ai voulu les suivre complétement par des mesures précises, qui ne sont pas encore terminées. C'est pourquoi j'en recule l'exposition à un cahier prochain.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — MAI 1850.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL À MIDI.	VENTS à MIDI.
1	756,03	+ 7,8		755,40	+ 9,7		755,11	+ 9,6		756,53	+ 7,0		+10,3	+ 5,6	Couv., quelq. éclairc.	N. N. E.
2	759,60	+ 7,5		760,44	+ 8,8		760,79	+ 9,4		763,00	+ 6,9		+ 9,8	+ 2,7	Nuageux..............	N. E.
3	764,22	+ 8,6		763,71	+10,1		762,52	+11,6		761,98	+ 7,7		+12,1	+ 2,8	Nuageux..............	O. N. O.
4	758,97	+12,0		756,94	+12,9		754,71	+15,0		752,61	+ 9,4		+15,7	+ 2,1	Beau..............	O. S. O.
5	748,15	+13,2		747,50	+15,4		746,79	+12,3		746,03	+10,5		+15,8	+ 4,1	Couvert..............	S.
6	742,81	+12,4		742,58	+17,4		741,61	+18,8		742,08	+13,0		+19,8	+10,1	Couvert..............	S. E.
7	743,84	+13,0		743,85	+17,7		744,62	+14,4		744,12	+12,3		+17,8	+11,5	Couv., quelq. éclairc.	S. E.
8	742,67	+11,6		744,91	+12,3		746,84	+13,4		748,36	+ 8,0		+14,8	+ 9,8	Couvert; pluie........	O. fort.
9	752,63	+12,1		752,77	+14,2		753,21	+10,6		755,72	+ 9,3		+15,0	+ 6,6	Couvert..............	S. O.
10	758,04	+10,0		758,36	+11,6		758,34	+14,6		759,65	+ 8,9		+14,9	+ 7,4	Couvert..............	O. N. O.
11	761,30	+14,0		760,73	+17,8		760,01	+18,4		759,62	+14,1		+18,6	+ 5,4	Nuageux..............	S. O.
12	759,25	+16,1		758,56	+17,0		757,83	+19,4		758,75	+13,0		+20,1	+ 9,0	Couvert..............	O. N. O.
13	757,58	+13,8		757,37	+12,9		756,67	+12,2		757,69	+10,0		+13,7	+11,9	Couvert, pluie........	N. E.
14	758,87	+ 9,6		758,13	+11,0		757,01	+12,4		755,27	+ 9,4		+13,0	+ 5,8	Nuageux..............	N.
15	753,39	+14,0		752,42	+14,8		751,91	+12,0		752,63	+ 8,0		+15,7	+ 7,0	Nuageux..............	N.
16	753,09	+ 8,5		753,29	+10,2		753,34	+11,0		753,95	+ 6,7		+12,0	+ 5,0	Couv.; quelq. éclairc.	N.
17	755,38	+10,0		754,90	+12,0		754,41	+14,2		754,75	+10,2		+14,7	+ 2,8	Très-nuageux..........	N. O.
18	753,89	+12,0		753,73	+15,6		752,70	+18,2		752,73	+13,3		+19,2	+ 5,2	Couvert..............	O. S. O.
19	752,24	+16,5		751,23	+19,4		750,22	+20,0		749,85	+14,8		+21,9	+ 9,6	Nuageux..............	E. N. E.
20	747,97	+18,6		746,85	+22,4		745,92	+23,3		747,73	+16,1		+23,7	+10,4	Nuageux..............	S. S. E.
21	750,11	+13,1		750,12	+16,1		749,97	+16,2		749,48	+12,5		+16,9	+12,2	Couvert..............	S. S. O.
22	747,43	+19,2		746,78	+21,6		745,89	+21,9		745,79	+14,7		+22,2	+ 9,7	Très-nuageux..........	S.
23	746,24	+15,6		745,70	+18,4		744,46	+18,7		742,61	+17,8		+19,5	+12,2	Nuageux..............	S.
24	745,62	+16,4		744,66	+19,4		745,44	+17,4		748,11	+13,0		+19,2	+12,9	Couvert..............	S. S. O.
25	751,12	+16,9		750,93	+18,8		750,56	+17,8		751,04	+12,5		+19,5	+10,6	Très-nuageux..........	S.
26	754,29	+15,8		753,91	+19,2		753,49	+19,2		754,19	+13,5		+20,9	+10,4	Très-nuageux..........	S. O.
27	752,87	+16,9		751,93	+20,5		752,09	+23,0		755,47	+13,4		+21,6	+12,2	Couvert..............	S. fort.
28	761,36	+16,8		761,12	+16,8		761,92	+19,6		763,59	+14,5		+20,0	+10,4	Très-nuageux..........	S. O.
29	763,58	+18,9		762,53	+20,8		761,14	+21,5		759,38	+17,5		+22,2	+ 9,5	Très-nuageux..........	E. N. E.
30	756,31	+20,0		755,28	+22,8		754,30	+23,6		754,51	+19,5		+24,5	+11,4	Nuageux..............	N. E.
31	756,71	+20,5		757,11	+23,6		757,14	+24,6		759.07	+19,0		+25,6	+15,5	Nuageux..............	N. N. E.
1	752,70	+10,8		752,65	+13,0		752,45	+13,0		753,01	+ 9,5		+14,6	+ 6,3	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	755,30	+13,3		754,72	+15,5		754,00	+16,1		754,30	+11,6		+17,3	+ 7,2	... Moy. du 11 au 20	Cour. 6,128
3	753,06	+17,3		752,73	+19,9		752,40	+19,4		753,04	+15,2		+21,1	+11,3	... Moy. du 21 au 31	Terr. 5,880
	[illegible]	+13,9		753,38	+16,3		752,98	+16,3		753,43	+12,[illegible]		+17,[illegible]	[illegible]	Moyennes du mois	[illegible]

MÉMOIRE SUR LA TELÉGRAPHIE ÉLECTRIQUE;

PAR M. WERNER SIEMENS (de Berlin),
Ancien officier d'Artillerie.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 15 avril 1850.)

L'objet de ce Mémoire est de faire connaître les méthodes de télégraphie électrique de mon invention, que le gouvernement prussien a adoptées au commencement de l'année 1848 et qui depuis sont d'un usage presque général dans tout le nord de l'Allemagne.

Tout télégraphe électrique se compose essentiellement de deux parties, du circuit conducteur, et des appareils destinés à transmettre et à recevoir les signaux. En conséquence, je diviserai ce Mémoire en deux chapitres, le premier traitant de l'établissement du circuit, le second de la construction des appareils.

CHAPITRE I. — *De l'établissement du circuit télégraphique.*

Remarques générales. — Tous ceux qui se sont occupés de l'application pratique de la télégraphie électrique s'accorderont facilement sur ce point, savoir, que l'immense majorité des perturbations auxquelles sont sujets les télégraphes électriques provient des variations dans l'intensité des courants employés. La cause de ces variations réside, soit dans la source des courants, soit dans les conditions variables du circuit conducteur. La première de ces causes perturbatrices peut être aisément éliminée en faisant usage de sources constantes. Je me contenterai d'observer à cet égard que je donne la préférence à la pile de Daniell. Quant aux perturbations qui découlent des conditions variables du circuit même, on en peut distinguer trois classes.

1°. *Pertes d'électricité par suite de l'isolement défec-*

tueux du fil conducteur.— Lorsque le fil conducteur n'est pas bien isolé, par suite, par exemple, de l'humidité des poteaux et des pièces d'isolement intermédiaires, chaque communication indue entre le fil et le sol donne lieu à un courant dérivé qui reprend le chemin de la pile sans se rendre jusqu'à l'autre bout du fil, et dont l'intensité est à celle des autres courants dérivés semblables et du courant principal, dans le rapport inverse des résistances des différents circuits, dérivateurs et principal. Il en résulte que l'intensité du courant est augmentée à la station où se trouve la pile, et diminuée à la station opposée. Le jeu des appareils ayant été, le plus souvent, tout naturellement adapté à l'intensité du courant à la première station, l'augmentation d'intensité à cette station n'a pas, jusqu'ici, attiré l'attention des ingénieurs. Cette attention, en revanche, s'est d'autant plus portée sur la diminution d'intensité à la station opposée, qui était cause que les appareils ne marchaient pas, et de là le nom de *pertes* par lequel on s'est habitué à désigner l'effet le plus saillant, à première vue, de l'isolement imparfait du fil.

Il semble, à la vérité, que l'on devrait pouvoir parer à l'inconvénient résultant de ces pertes, en adaptant le jeu des appareils à l'intensité des courants telle qu'elle se manifeste encore à la station opposée. Le moyen serait bon, si les pertes avaient toujours lieu aux mêmes points du fil, et si leur grandeur restait constante pour le même point. Mais l'isolement des différentes parties du fil étant, avec les fils aériens, dans la dépendance absolue de l'état de l'atmosphère aux environs de ces parties, l'expédient en question reste, comme on voit, complétement illusoire.

2°. *Perturbations par l'électricité atmosphérique.*— Il est toutefois un moyen très-efficace de remédier auxdites pertes. Ce moyen, usité sur plusieurs des anciennes lignes télégraphiques de l'Allemagne, consiste à enrouler le fil autour du col d'une espèce de cloche en verre ou en por-

celaine, fixée au sommet des poteaux de suspension, de manière à ce que l'isolement soit effectué par la surface interne toujours à l'abri et, par conséquent, à sec de la cloche. Mais à mesure qu'on obtient par là une diminution des pertes et des inconvénients qui en résultent, il se développe un autre genre de perturbations, non moins grave, dont la cause doit être cherchée dans les influences variables de l'électricité atmosphérique. L'expérience, en effet, a démontré trois espèces distinctes de perturbations de cette nature.

La première consiste en des courants continus, d'intensité et de direction variables, qui se présentent par un temps serein, et particulièrement dans les terrains accidentés. Dans les contrées montagneuses et à certaines heures de la journée, ces courants, dont la cause est assez obscure, atteignent une intensité telle, qu'ils mettent un obstacle insurmontable au service des appareils. La seconde espèce de perturbations est produite par les mouvements, dans le voisinage du fil, de nuages chargés d'électricité. Dans ces mouvements, la charge par induction du fil venant à varier, on observe également des courants qui, par un temps orageux, et surtout quand à l'une des extrémités du fil il tombe de la pluie ou de la neige, deviennent encore assez puissants pour mettre fin au service. Quant à la troisième espèce de perturbations, c'est celle qui, en temps d'orage, provient de véritables décharges d'électricité atmosphérique qui foudroient le fil, les appareils, et, indépendamment de ces dégâts, compromettent la santé et la vie des personnes chargées du service.

Les perturbations dues à l'électricité atmosphérique deviennent d'autant moins sensibles que l'isolement est moins parfait, parce qu'alors, dans les temps de la marche des appareils où le circuit n'est pas fermé, les charges et décharges du fil se font par les points de dérivation établis

dans sa longueur, de manière à libérer les appareils d'une partie des courants étrangers ; mais, évidemment, d'après ce qui précède, l'on a toujours à choisir entre les inconvénients provenant de cette cause et ceux qui résultent des pertes d'électricité.

3°. *Perturbations par suite de lésions du fil, accidentelles ou dues à la malveillance.*—Je crois pouvoir me borner, enfin, à signaler simplement ce troisième genre de perturbations auquel, comme tout le monde sait, les fils aériens sont si fort sujets à raison de leur situation exposée, et qui rend l'emploi des télégraphes électriques si peu sûr, précisément lorsqu'ils sont appelés à rendre les services les plus importants.

Considérations générales sur les fils aériens et les fils souterrains. — Tous ces inconvénients réunis s'étant manifestés de bonne heure dans l'emploi des fils aériens, il est naturel qu'on ait bientôt songé à y mettre fin en plaçant les fils sous terre. En effet, il n'est pas besoin de dire à quel point la sûreté du service doit se trouver accrue par ce moyen, les fils souterrains étant presque totalement mis à l'abri des lésions accidentelles et de celles par malveillance. On voit pareillement que par la présence d'une couche plus ou moins épaisse de sol humide, et par conséquent conducteur, qui les recouvre, les fils souterrains doivent être soustraits soit aux ravages du tonnerre, soit aux autres influences de l'électricité atmosphérique, moins violentes, mais, à raison de leur plus grande fréquence, plus préjudiciables encore à la sûreté du service. Malheureusement, vis-à-vis de ces avantages incontestables, est venue se placer, dès le début, l'apparente impossibilité d'atteindre à un isolement suffisamment parfait des fils souterrains. Aussi est-ce vers ce but qu'ont été dirigés, depuis l'origine de la télégraphie électrique, de nombreux efforts, restés pour la plupart infructueux. Cependant la difficulté a fini

par être complétement vaincue, et je m'en vais tracer à présent, en peu de mots, l'historique de cet important progrès de la télégraphie électrique.

Historique de l'invention des fils souterrains. — M. Jacobi, de Saint-Pétersbourg, est le premier qui s'est occupé avec suite de l'établissement des fils souterrains. A cet effet, il essaya d'abord de loger les fils dans des tubes de verre réunis bout à bout, puis il voulut les couvrir de caoutchouc en bandes étroites qu'il enroulait autour d'eux; mais il échoua des deux manières. En Angleterre et dans les États-Unis d'Amérique, l'on eut recours, sur des trajets de peu d'étendue, à des conduits de fonte ou de plomb pour protéger contre l'humidité du sol l'enduit de coton verni dont les fils étaient recouverts; toutefois, le degré d'isolement atteint ne se trouva pas suffisant.

Les choses en seraient sans doute restées là encore bien longtemps, si, à la même époque, l'industrie n'avait pas été enrichie d'une nouvelle matière première dont le pouvoir isolant n'est égalé que par sa merveilleuse aptitude à se prêter, sous l'influence de la chaleur, aux formes les plus variées. On entend bien que je veux parler de la *gutta-percha;* et en effet, je n'en eus pas plutôt manié les premiers échantillons, que je sentis tout le parti qu'on devait pouvoir tirer de cette substance pour la solution du problème des conduits électriques souterrains.

Ce fut en automne 1846 que je commençai mes expériences. Dès le printemps de 1847 elles furent assez avancées pour que je pusse proposer à la Commission de télégraphie électrique de Berlin d'adopter le système des fils souterrains basé sur l'emploi de la gutta-percha comme enduit isolant. La Commission me chargea d'abord de l'exécution d'une ligne d'épreuve de 2 ½ milles d'Allemagne (à peu près 19 kilomètres) de longueur, aux environs de Berlin, et ce premier essai ayant réussi, la Commission, au printemps de 1848, adopta définitivement mon système

pour toutes les lignes télégraphiques à exécuter dans l'étendue de la monarchie prussienne, à l'exclusion seulement des trajets où n'existeraient encore ni grandes routes, ni chemins de fer.

A dater de cette époque, sept grandes lignes télégraphiques souterraines ont été établies en Prusse, en majeure partie sous ma direction, pour le service de l'État. Ces lignes représentent actuellement une longueur totale de plus de 300 milles d'Allemagne (à peu près 2 500 kilomètres). A la fin de cet été (1850), cette longueur se trouvera déjà plus que doublée par l'exécution de nouvelles lignes de l'État et de lignes à l'usage des chemins de fer. D'ailleurs les gouvernements autrichien et saxon ont également adopté, pour leurs lignes télégraphiques, mon système de conduction souterraine.

Fabrication du fil enduit de gutta-percha. — Les fils de cuivre rouge ont de $1^{mm},9$ à $2^{mm},5$ de diamètre. Ils sont recouverts d'un enduit de gutta-percha sulfurée de la même épaisseur que le fil, parfaitement continu, et, en particulier, sans suture longitudinale. Voici l'exposé sommaire du procédé qui sert à enduire le fil de gutta-percha.

Une boîte métallique en forme de parallélipipède est percée, à l'une de ses faces, d'une série de trous du diamètre du fil nu, et à la face opposée d'une série correspondante de trous du diamètre du fil enduit. A travers les trous correspondants sont établis les fils nus, de manière, toutefois, à être centrés dans les trous de la large espèce. La boîte est chargée de gutta-percha sulfurée, à l'état plastique, et soumise à une pression assez considérable pour qu'elle tende à s'échapper par les orifices annulaires qui subsistent entre le fil nu et les parois de la boîte dans les trous de la large espèce. Mais, en sortant par ces orifices, la masse plastique adhère au fil et l'entraîne dans son jet, en le recouvrant d'une couche d'égale épaisseur sur tous les points. La fabrique de MM. Fonrobert et Pruckner, à Berlin, jus-

qu'ici la seule en possession de cette industrie, fournit par jour à peu près 40 kilomètres de fil enduit de gutta-percha.

Procédés pour s'assurer de l'isolement du fil. — Quelques précautions que l'on prenne dans la confection du fil, il arrive pourtant de temps à autre qu'il présente des points où, par une légère solution de continuité de l'enduit, due surtout à la présence de petites bulles d'air comprimé dans la masse plastique, l'isolement se montre plus ou moins défectueux. Avant de livrer les fils à l'usage, il faut donc tâcher d'éliminer ces imperfections. Cela se fait de la manière suivante.

L'ouvrier saisit de l'une de ses mains l'un des bouts d'une hélice à induction, dont l'autre bout communique à l'une des extrémités du fil. On fait passer successivement tous les points du fil dans un baquet plein d'eau acidulée, dans laquelle l'ouvrier tient l'autre main plongée. Les courants d'induction sont incessamment réveillés par l'action de l'appareil à lame vibrante du docteur Neef. Aussitôt que, dans la marche progressive du fil à travers le baquet, une solution de continuité de l'enduit permet à l'eau acidulée de fermer le circuit en se mettant en contact avec le fil métallique, l'ouvrier est en proie à des commotions tellement vives, qu'elles ne sauraient échapper à la vigilance même la plus obtuse.

Après qu'on a fait disparaître, à l'aide d'artifices faciles à imaginer, les défauts d'isolement rendus ainsi manifestes, le fil est soumis à une dernière épreuve, qui consiste à l'immerger en même temps dans toute sa longueur, ses deux bouts exceptés, dans un baquet d'eau acidulée, dans laquelle plonge l'une des extrémités d'un galvanomètre de 12000 tours à aiguille astatique, dont l'autre extrémité communique, par l'intermédiaire d'une pile de 8 couples de Daniell, à l'un des bouts [illegible] oinc [illegible] d'iso-

lement qui existe encore dans le fil se traduit aussitôt par la déviation de l'index du galvanomètre.

Établissement des fils souterrains. — On couche les fils, sans autre lit artificiel, dans la tranchée ouverte sur le plateau du chemin de fer à une profondeur de $0^{m},8$. On a soin de souder les bouts du fil qui atteignent une longueur d'environ 300 mètres, et d'envelopper de gutta-percha les soudures. Le passage des ponts s'effectue dans des tubes de fer. De pareils conduits existent encore partout où, par suite de circonstances particulières, l'on est obligé de donner au fil une position plus rapprochée de la surface du sol. S'agit-il de franchir des eaux en l'absence de ponts, ou bien là où il n'y a que des ponts-levis, le même procédé est encore mis en usage ; seulement les tubes sont pourvus, de distance en distance, de joints, de manière à rappeler l'aqueduc submergé à queue de homard de l'illustre ingénieur écossais.

Procédés pour explorer l'isolement et la continuité du fil en place. — Comme dans le transport et l'établissement du fil, il est exposé à bien des chances d'accident, il est nécessaire, pendant le progrès du travail, de pouvoir s'assurer de temps en temps s'il n'y a pas solution de continuité, soit du fil métallique, soit de l'enduit isolant. Cela se fait aisément ainsi qu'il suit.

A la station où l'on commence à coucher le fil, on place un mouvement d'horlogerie, qui, de deux en deux minutes, fait communiquer pendant quelques secondes l'extrémité du fil au sol. Chaque fois que les ouvriers sont arrivés à un bout du fil, ils établissent de leur côté une communication permanente entre son extrémité libre, un galvanomètre, une pile et le sol. Si le fil métallique est intact, il faut que de deux en deux minutes l'aiguille éprouve une déviation, et si l'isolement est parfait, il faut que dans les intervalles elle revienne à zéro.

Procédés pour découvrir le lieu précis de solutions de continuité, soit de l'enduit isolant, soit du fil métallique. — Malgré toutes ces précautions, il peut se faire que, sur une ligne souterraine d'exécution irréprochable à l'origine, il se développe dans le cours du temps des défauts d'isolement ou de conduction plus ou moins graves. Ce sont, ou bien des lésions de l'enduit qui, effectuées dans le transport ou dans l'enterrement du fil, donnent peu à peu accès à l'humidité du sol, ou bien de pareilles lésions produites par la pioche des ouvriers terrassiers, dans des travaux imprudemment exécutés dans le voisinage du fil sur le plateau du chemin de fer, ou bien enfin des lésions dues à la malveillance. Ces deux dernières causes peuvent même amener une rupture totale du fil. Il s'agit donc maintenant de trouver les moyens de reconnaître sans trop de peine, et dans le plus court délai possible, le lieu précis de ces deux genres de lésion.

Quant aux défauts d'isolement, l'opération est susceptible d'être singulièrement abrégée à l'aide d'une formule que je vais indiquer. Désignons par A et B les stations télégraphiques entre lesquelles existe la lésion de l'enduit. Nous nommerons extrémité A, extrémité B du fil, les extrémités qui se trouvent aux stations A et B. Soient de plus a et b les résistances du fil comprises entre les stations A et B et le lieu de la lésion, α et β les résistances qu'éprouve un courant à passer du fil au sol par les plaques métalliques submergées aux stations A et B, enfin γ la résistance qu'un courant éprouve à passer du fil au sol à l'endroit de la lésion. Alors, faisant communiquer directement au sol l'extrémité B du fil et l'extrémité A par l'intermédiaire d'une pile, et nommant d'ailleurs s et s' les intensités des courants mesurées en A et B à l'aide de galvanomètres comparables, on aura

$$s' = \left(\frac{\gamma}{b+\beta+\gamma}\right) s,$$

d'où l'on tire

$$\frac{b+\beta}{\gamma}=\frac{s-s'}{s}.$$

Maintenant, qu'on renverse la disposition de manière à ce que ce soit l'extrémité A qui communique directement au sol, et l'extrémité B où se trouve la pile. En donnant au courant la direction contraire dans le fil, afin que la polarisation en γ ait la même valeur qu'auparavant, et nommant d'ailleurs σ et σ' les nouvelles intensités des courants en A et B, l'on aura cette fois

$$\frac{a+\alpha}{\gamma}=\frac{\sigma-\sigma'}{\sigma}.$$

En divisant la seconde équation par la première, on élimine γ et l'on trouve

$$\frac{a+\alpha}{b+\beta}=\frac{(\sigma-\sigma')\,s'}{(s-s')\,\sigma'},$$

d'où l'on déduit le rapport de a et b. Dans cette formule, on n'a pas tenu compte de la résistance de la pile; mais sur des lignes télégraphiques d'une longueur tant soit peu considérable, cette résistance par rapport aux autres résistances est assez petite pour être négligée sans inconvénient. La même considération pourra presque toujours s'appliquer aux constantes α et β dont la somme revient à ce que l'on est convenu d'appeler la résistance de la terre; sinon, il faudra avoir déterminé α et β par des expériences préalables.

Quelque imparfaites que restent nécessairement les mesures de ce genre, la formule que je viens de donner sert pourtant à déterminer le lieu d'une lésion de l'enduit isolant, à un centième près de la longueur des lignes tant soit peu étendues, et d'ailleurs bien isolées. On arrive par là du moins à connaître les deux stations du chemin de fer entre lesquelles existe la lésion. Pour en resserrer le lieu

entre des limites plus étroites, on procède de la manière suivante.

Les extrémités A et B du fil étant isolées, l'on se transporte au milieu du trajet compris entre les deux stations du chemin de fer, l'on y coupe le fil, et l'on en réunit successivement les deux bouts au sol par l'intermédiaire d'une pile et d'un galvanomètre d'une sensibilité appropriée. Évidemment la lésion doit se trouver du côté de l'endroit coupé où l'on observe une déviation de l'aiguille. Ainsi, la longueur du fil qui renferme la lésion est réduite de moitié. Après avoir rétabli le fil, on va répéter la même opération au milieu de la distance comprise entre les nouvelles limites, et ainsi de suite. Douze bissections pareilles à peu près, entre deux stations du chemin de fer de la distance moyenne usitée en Allemagne (20 kilomètres), suffisent pour préciser le lieu de la lésion à quelques mètres près. Alors il n'y a plus qu'à déterrer une longueur correspondante du fil et à rétablir l'intégrité de l'enduit par les procédés convenables.

Pour déterminer le lieu d'une rupture du fil métallique, on établit, à l'une des stations télégraphiques, une pile en communication d'une part avec le fil, de l'autre avec le sol. On s'assure de l'intégrité du circuit entre un endroit donné et la pile, en plongeant dans l'enduit isolant, jusqu'au contact du fil métallique, un stylet acéré, au bout duquel on applique la langue; on reconnaît aisément la présence du courant à la saveur particulière qu'il développe. Quoique ce moyen suffise, il va sans dire que l'on peut aussi se servir du galvanomètre.

Si l'on a eu soin, dans l'établissement de la ligne, de se ménager de distance en distance des points d'un accès facile au fil souterrain, et si dans le cours de l'opération on accélère le transport des ouvriers à l'aide d'une draisine, il suffit d'une couple d'heures pour rétablir l'intégrité soit

du fil métallique, soit de l'enduit isolant, sur un trajet d'une vingtaine de kilomètres.

Frais des fils souterrains. — Le prix du fil enduit de gutta-percha, tel qu'il est employé sur les lignes du gouvernement prussien, est, à Berlin, d'à peu près 400 francs par kilomètre, le kilomètre pesant 60 kilogrammes. Pour les lignes des chemins de fer, on se contente d'un fil qui ne pèse que la moitié, et dont le kilomètre en conséquence ne revient qu'à un peu plus de 200 francs. L'établissement du fil revient, dans l'Allemagne septentrionale, à 80-100 fr. par kilomètre, dépense qui toutefois se répartit également sur le nombre de fils que l'on couche à la fois.

Avantages des fils souterrains. — Les frais des fils souterrains en place excèdent donc, dans la plupart des cas, ceux des fils aériens. Outre cet inconvénient, on peut leur en reprocher encore un autre, savoir, que, pour établir des fils additionnels sur une ligne télégraphique déjà existante, il faut ouvrir une nouvelle tranchée dans toute l'étendue de la ligne, tandis que, dans le système des fils aériens, les mêmes poteaux peuvent servir pour augmenter à volonté, jusqu'à une certaine limite, le nombre des fils suspendus.

Malgré cela, comme on va le voir, l'avantage, même sous le rapport des frais, est incontestablement du côté du système souterrain.

Effectivement, les conduits aériens sont sujets à deux causes de détérioration qui en nécessitent le renouvellement à des époques plus ou moins rapprochées. L'une de ces causes réside dans la pourriture des poteaux, continuellement exposés à toutes les intempéries de la saison ; l'autre, dans une modification moléculaire qui s'opère dans les fils, soit par la transmission incessante des courants électriques, soit par la tension à laquelle ils sont soumis et les vibrations qui en résultent à chaque courant d'air. Par suite de cette modification, les fils, après un certain temps, de-

viennent cassants au point de se rompre, surtout par un froid rigoureux, par l'effet d'un simple coup de vent. Cet accident se reproduisant presque journellement sur les divers points de lignes étendues, il devient indispensable de renouveler les fils.

Les fils souterrains, au contraire, depuis trois ans qu'ils sont en terre, n'ont encore éprouvé la moindre altération appréciable de leur surface. On en peut conclure qu'il s'écoulera un temps presque indéfini jusqu'à ce que l'altération dont ils pourraient être menacés atteigne le fil métallique. Ils ne sont pas sujets à se rompre, même quand ils seraient devenus cassants par l'effet de la transmission des courants, puisqu'ils ne sont soumis à aucune espèce d'effort mécanique. La durée de service des fils souterrains étant ainsi assurée, tandis que celle des fils aériens est restreinte à des limites assez étroites, il est évident qu'en dernière analyse les premiers coûtent moins cher que les seconds.

Pour ce qui concerne la sûreté du service, il va sans dire d'abord que les mêmes détériorations, qui après un certain temps exigent impérieusement le renouvellement des fils aériens, commencent par porter atteinte à la régularité des communications, et que, sous ce rapport déjà, les fils souterrains offrent des garanties bien supérieures. Tandis que les fils aériens sont exposés à toute sorte d'accidents, ainsi qu'aux attaques de la malveillance, les fils souterrains, presque entièrement à l'abri des premiers, échappent encore facilement aux dernières, lors même que leur parcours sur le plateau du chemin de fer ou de la grande route serait connu des agresseurs. Il y a plus, si l'isolement des fils souterrains n'est peut-être jamais aussi parfait que celui des fils aériens suspendus à l'aide de cloches dans des conditions atmosphériques favorables, cet isolement est, en revanche, complétement exempt des vicissitudes auxquelles l'isolement des fils aériens est si fort

sujet. Or, comme on l'a dit à l'entrée de ce chapitre, c'est précisément là le point essentiel. Aussi n'est-il pas beaucoup plus rare de voir les télégraphes électriques à fils aériens mis hors de service par l'effet d'une abondante pluie d'été, ou d'une copieuse chute de neige, que cela n'était le cas autrefois pour les télégraphes optiques. Les fils souterrains, au contraire, n'offrent pas même de traces de pareilles influences, et fonctionnent par tous les temps, hiver et été, avec cette régularité qu'on avait d'abord eu l'espoir d'obtenir des télégraphes électriques, espoir auquel le système des fils aériens a si peu répondu. Enfin, et comme on pouvait s'y attendre, la marche des télégraphes souterrains n'est que très-rarement entravée par les influences de l'électricité atmosphérique, troisième grande classe de perturbations, qui, ainsi qu'on l'a vu plus haut, vient mettre le comble aux embarras qui compromettent la sûreté du service des télégraphes à fils aériens. Ni les courants d'électricité atmosphérique par un ciel serein, ni les courants induits par le mouvement des nuages électriques, ni enfin les décharges brusques et délétères en temps orageux, n'ont de prise sur les fils souterrains, à raison de la couche conductrice de sol humide qui les recouvre. Il ne reste pour les fils souterrains, en fait de perturbations de ce genre, que des courants provenant du choc en retour, qui se manifestent parfois dans le circuit en temps d'orage au moment d'une forte décharge.

Phénomènes remarquables qu'offrent les conduits souterrains. — Voici un phénomène bien remarquable qu'on a constamment l'occasion d'observer sur de longues lignes télégraphiques bien isolées. Supposons que l'extrémité B du fil soit isolée, et qu'on fasse communiquer l'autre A à une pile dont l'autre pôle est réuni au sol. A l'instant où l'on établit la communication, on observe, dans les parties du fil qui ne sont pas trop éloignées de la pile, un courant de courte durée dans la direction du courant instantané

qui s'établirait si l'on fermait le circuit en réunissant l'extrémité B au sol; sur les lignes d'isolement parfait, il ne reste aucune trace de ce courant. Remplaçant tout à coup, à l'aide d'une bascule, la pile par un conducteur inerte, on obtient un second courant instantané d'intensité à peu près égale à celle du premier, mais cette fois en sens inverse. Rompant ensuite à l'extrémité A toute communication avec la pile et le sol, de manière à tenir cette extrémité isolée, et réunissant au même instant au sol l'extrémité B, on observe encore un courant instantané d'intensité à peu près égale, et cette fois de nouveau dans le sens du premier, c'est-à-dire du courant continu de la pile à circuit fermé. Cette dernière expérience ne peut se faire, bien entendu, que lorsque l'on dispose d'une ligne à double fil conducteur souterrain; alors les extrémités A et B du fil sont supposées se trouver à la même station, les extrémités correspondantes du double fil, à la station opposée, étant réunies bout à bout et isolées du sol de manière à ne former qu'un circuit unique.

On pourrait, au premier coup d'œil, et en n'ayant égard qu'à la direction des courants, être tenté d'admettre que ces phénomènes sont dus à des polarités secondaires développées sur le fil. Mais bien des faits viennent combattre cette opinion. 1°. Les phénomènes sont d'autant plus prononcés que le fil est mieux isolé. 2°. Les courants sont de beaucoup plus courte durée que ceux dus aux polarités secondaires. 3°. L'intensité des courants est proportionnelle à la force de la pile, et indépendante de l'intensité du courant dérivé, s'il en existe par suite d'imperfections de l'isolement; il s'ensuit que l'intensité des courants instantanés peut dépasser de beaucoup le maximum auquel, dans le même circuit, l'intensité du courant dû aux polarités secondaires est assujettie. 4°. Enfin, l'intensité des courants instantanés est proportionnelle à la longueur du fil, tandis qu'une relation inverse devrait avoir lieu, si ces

courants provenaient de la décharge de polarités secondaires.

Ainsi donc, il n'y a pas à songer à ces polarités pour l'explication du phénomène. Mais pour le comprendre très-facilement, il n'y a qu'à se rappeler la belle expérience par laquelle Volta fournit la preuve la plus éclatante de l'identité du galvanisme et de l'électricité. Le physicien de Côme montra qu'en faisant communiquer au sol l'une des extrémités d'une de ses piles, et l'autre à l'armature interne d'une batterie de Leyde non isolée, l'on obtient, dans un espace de temps presque insensible, une charge de la batterie proportionnelle à la force de la pile. En même temps, on observe dans le conducteur, entre la pile et l'armature interne, un courant instantané qui, d'après Ritter, offre toutes les propriétés d'un courant ordinaire.

Or il est évident que le fil souterrain, avec son enduit isolant, peut être exactement assimilé à une immense batterie de Leyde. Le cristal des jarres, c'est l'enduit de gutta-percha; l'armature interne, c'est la surface du fil de cuivre rouge; l'armature externe enfin, c'est le sol humide qui fonctionne, en ce cas, comme la main dans la première expérience du chanoine de Dantzig. Pour se faire une idée de la capacité de cette nouvelle espèce de batterie, il n'y a qu'à réfléchir que la surface du fil équivaut à environ 7 mètres carrés par kilomètre.

Faisant communiquer le fil par l'une de ses extrémités à une pile dont l'autre extrémité communique au sol, tout en maintenant isolée l'autre extrémité du fil, il faut que le fil prenne une charge de même signe et de même tension que le pôle de la pile qu'on lui fait toucher. C'est là ce qui se passe dans le premier des courants instantanés dont je viens de dénoter la présence. Dans l'expérience de Volta, en rompant la communication entre la pile et la batterie, et en établissant un arc conducteur entre les deux armatures, on obtient la décharge comme à l'ordinaire.

C'est à cette décharge que correspondent, comme il est aisé de le voir, les deux courants instantanés que l'on observe en sens inverse l'un de l'autre aux deux extrémités du fil, en faisant communiquer ces extrémités au sol, à l'exclusion de la pile. On comprend d'ailleurs que le premier courant instantané, celui dans lequel s'opère la charge du fil, doit se produire également, quoiqu'à une moindre intensité, lors même que l'autre extrémité du fil communique au sol. Le courant instantané alors précède le courant continu, ou, si l'on aime mieux, s'ajoute à lui dans les premiers moments. Au reste, ce courant instantané a une intensité beaucoup plus grande que le courant continu, sans doute parce que, dans l'acte de la charge du fil, l'électricité, pour se rendre aux différents points du fil, parcourt des chemins d'autant plus courts que ces points sont plus rapprochés de la pile.

Quoi qu'il en soit, ces phénomènes, que je signale à l'attention des physiciens, impliquent, dans la construction d'appareils destinés à desservir les lignes télégraphiques souterraines, certaines dispositions dont il sera question plus tard.

Une autre singularité qu'offrent les fils souterrains, c'est que quand il y a un circuit dérivateur par suite de l'isolement défectueux du fil, le courant dérivé qui existe dans ce circuit paraît constamment d'une intensité plus grande quand le fil prend à la pile l'électricité positive qu'en établissant la communication en sens contraire. Malheureusement, l'étude de ce phénomène laisse encore beaucoup à désirer, par la raison qu'il ne se produit d'une manière tranchée que sur les lignes d'un isolement très-défectueux.

Je m'exprimerai avec plus de réserve sur un troisième phénomène que je crois avoir constaté sur les lignes souterraines, c'est la production de courants d'intensité et de direction variables par l'effet des variations des éléments du magnétisme terrestre qui accompagnent les aurores bo-

réales. J'ai observé le fait le plus saillant de ce genre, le 18 octobre 1848, sur la ligne de Berlin à Coethen, de 20 milles d'Allemagne (environ 150 kilomètres) de longueur, dirigée à peu près de l'E.-N.-E. à l'O.-S.-O., par conséquent presque normale au méridien magnétique. A la nuit tombante, une magnifique aurore boréale se déclara à l'horizon, et dans le cours de la même soirée, comme je l'appris plus tard par les journaux, tous les télégraphes électriques de l'Angleterre refusèrent le service. Au reste, les fils aériens semblent devoir être également soumis à la même influence; seulement, au milieu des nombreuses perturbations dont ces fils sont le siége, les courants d'induction magnéto-tellurique ne pourront pas être aussi facilement distingués.

CHAPITRE II. — *Des appareils télégraphiques.*

Division des télégraphes électriques en deux classes.— Les télégraphes actuellement en usage peuvent être répartis en deux classes, savoir : 1° en télégraphes que je nommerai *à signaux combinés,* et 2° en télégraphes alphabétiques ou à cadran. Dans les télégraphes de la première espèce, chaque signal, équivalant par exemple à une lettre de l'alphabet, résulte de la combinaison d'un certain nombre de signaux élémentaires simultanés ou successifs. Dans les télégraphes de la seconde espèce, une aiguille qui parcourt un cadran par une succession de mouvements élémentaires de même nature est susceptible de s'arrêter en un point voulu du cadran, et d'établir ainsi la correspondance.

Comparaison des deux classes de télégraphes électriques. — Si l'on fait la comparaison de ces deux grandes classes d'appareils télégraphiques, on arrive bientôt à voir que, sous le rapport si essentiel de la sûreté du service, les télégraphes à cadran l'emportent d'une manière notable sur ceux à signaux combinés. En effet, tandis que ces der-

niers exigent de la part des employés une dextérité particulière, souvent très-considérable et très-difficile à acquérir, les télégraphes à cadran sont d'un usage facile, et pour ainsi dire à la portée de tout le monde. Les signaux des télégraphes à cadran se réduisent toujours à la coïncidence d'une aiguille avec l'un des signes inscrits autour du cadran; il ne faut, pour les saisir, qu'un seul acte d'attention de la part de l'employé qui reçoit la dépêche. Au contraire, les signaux combinés exigent autant de pareils actes qu'il y entre de signaux élémentaires. Cette espèce de signaux doit donc nécessairement fatiguer beaucoup plus l'attention des stationnaires, et les chances d'erreur se trouvent pour elle multipliées par le nombre moyen des signaux élémentaires qui entrent dans la composition d'un signal combiné. Il y a plus: à l'instant où, par une cause quelconque, les aiguilles des télégraphes à cadran se sont détachées, l'employé est mis au fait de l'accident soit par l'incohérence de la dépêche, soit, si elle est en chiffres, par le désaccord entre les signaux de rapport. Dans les télégraphes à signaux combinés, chaque signal étant indépendant de ceux qui ont précédé, l'employé en recueillant la dépêche n'est averti par rien de ce qu'elle est fautive, ce qui peut donner lieu aux plus graves inconvénients. Et bien entendu, l'impression des dépêches, ou leur fixation immédiate par tout autre procédé, ne saurait remédier à ce vice, puisque ce mode de transmission est bien capable d'éliminer les fautes de lecture, mais non celles provenant de désordres des appareils.

Ainsi donc, la supériorité des télégraphes à cadran sur ceux de l'autre espèce, sous le rapport de la sûreté, se trouve en principe bien établie. Si, malgré cela, les télégraphes à signaux combinés sont aujourd'hui de beaucoup les plus répandus, il en faut chercher la raison dans plusieurs circonstances. D'abord le mécanisme des télégraphes à cadran est en général plus compl suite n est

plus élevé. Ensuite ces télégraphes ne paraissaient pas, jusqu'à présent, susceptibles de fonctionner avec la même vitesse que les télégraphes à signaux combinés, parce qu'il y a toujours entre chaque lettre et la suivante, le temps de perdu que l'aiguille met à parcourir la partie de la circonférence du cadran comprise entre les deux lettres. Enfin, dans les essais qu'on avait faits jusqu'ici, la marche des télégraphes à cadran s'était toujours montrée excessivement sujette à toutes sortes de désordres, surtout par des variations dans l'intensité des courants, comme elles ont lieu si fréquemment dans les circuits à fils aériens.

Dans la construction du télégraphe à cadran dont on va lire une description sommaire, je crois avoir été assez heureux pour conserver tous les avantages de cette espèce d'appareils, tout en trouvant les moyens d'en éviter, du moins en grande partie, les inconvénients.

Description d'un nouveau télégraphe à cadran. — Qu'on s'imagine une pièce de fer doux pivotant autour d'un axe qui passe par son centre de gravité, et servant d'armature à un aimant temporaire, dont toutefois un ressort tend constamment à la tenir éloignée. Quand on ferme le circuit d'une pile et de l'aimant, l'armature est attirée. Mais les choses sont disposées de manière que, par ce mouvement même de l'armature, le circuit se rouvre. Aussitôt le ressort reprend le dessus et rappelle l'armature; mais par ce mouvement même de l'armature, opéré en sens inverse du premier, le circuit est fermé de nouveau. On comprend que le même jeu doit se reproduire indéfiniment, et de là des oscillations de l'armature, qui peuvent acquérir une très-grande vitesse, proportionnelle toujours à l'intensité du courant qui anime l'aimant temporaire. Ces oscillations de l'armature sont le principe moteur de mon télégraphe.

En effet, l'armature porte un levier à l'extrémité duquel se trouve un encliquetage s'engageant dans les dents d'une

roue à rochet. Chaque rappel de l'armature fait faire un pas à la roue, qui tourne ainsi dans une direction déterminée avec une vitesse proportionnelle à l'intensité du courant. L'axe de la roue porte une aiguille qui parcourt incessamment le cadran à signaux. Autour du cadran sont inscrites les lettres de l'alphabet, ou tels signes qu'on voudra, en nombre égal à celui des dents de la roue à rochet. A chaque oscillation de l'armature répond donc un signe parcouru par l'aiguille du cadran.

Inutile de dire, au reste, que le levier d'encliquetage sert aussi à fermer et à rouvrir le circuit. A cet effet, ce levier oscille entre les deux bras d'une espèce de fourche susceptible d'un petit mouvement latéral de va-et-vient dans le plan qui passe par les deux bras de la fourche. Ce petit mouvement latéral, dans l'un des sens, a pour résultat de fermer le circuit, en établissant le contact entre le bras correspondant de la fourche et une pièce d'arrêt conductrice. Le mouvement latéral de la fourche dans l'autre sens, au contraire, a pour résultat d'ouvrir le circuit en mettant fin au contact qui vient d'être indiqué. Dans cette direction le mouvement de la fourche est limité par un butoir en pierre, et par conséquent isolant. Dans ses excursions de chaque côté, le levier vient alternativement appuyer sur l'un et l'autre bras de la fourche, et la déplacer tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. On comprend donc comment il fait pour fermer et rouvrir alternativement le circuit. Mais pour assurer la position de la fourche dans les deux temps, il y a encore une disposition particulière. L'espèce de levier qui, situé sous le levier d'encliquetage, porte la fourche, se prolonge, au delà, en un ressort dont l'extrémité est garnie d'une pierre taillée en forme de cône obtus. Le sommet de ce cône appuie su[illegible] taillée en forme de toit à angle très-[illegible] levier d'encliquetage fait chan[illegible] [illegible]nchit l'a-

rête du toit; et l'action du ressort qui tend à faire glisser le sommet du cône sur le plan incliné du toit, presse le bras de la fourche contre le butoir correspondant, et empêche ainsi le circuit de se fermer ou de se rouvrir par l'effet de tremblotements de la fourche, avant que le levier, à la fin de l'excursion suivante, vienne lui-même remplir cet office en temps opportun.

A la station opposée de la ligne télégraphique se trouve un appareil tout semblable, et le même courant, provenant de deux piles disposées dans le même sens aux deux stations, anime les électro-aimants des deux appareils. L'interruption d'un circuit en un seul endroit suffisant pour enrayer le courant dans toute l'étendue du circuit, on comprend à l'instant que chaque fois que l'armature est rappelée dans l'appareil A, elle l'est également dans l'appareil B. Mais il n'est pas moins évident que l'armature A ne peut être attirée de nouveau par suite du rétablissement du contact en A avant que le ressort ait également rétabli le contact en B. Il s'ensuit que les oscillations des armatures en A et B devront être parfaitement synchrones. Donc aussi les mouvements des aiguilles sur les cadrans en A et B devront se correspondre exactement, et si, à l'origine, elles ont été disposées d'une manière homologue, elles devront à chaque instant de leur course spontanée, incessante et rapide, indiquer la même lettre du cadran.

Pour transmettre des signaux à l'aide de ces appareils, il n'y a donc plus qu'à trouver le moyen d'arrêter l'aiguille à une lettre donnée, la même sur les deux cadrans. Ce moyen est bien simple. Il suffit évidemment, pour cela, d'empêcher le circuit de se fermer de nouveau par l'action du ressort de l'appareil A, quand l'aiguille sera arrivée à la lettre donnée, puisqu'alors le circuit restant également ouvert pour l'appareil B, le courant ne pourra plus passer, et qu'aucune des deux armatures ne sera attirée jusqu'à ce qu'on ait permis au ressort de l'appareil A de fermer

le circuit. A cet effet, on a disposé autour du cadran, qui d'ailleurs est horizontal, un clavier circulaire dont les touches correspondent aux lettres du cadran. En pressant une touche, on abaisse une cheville que vient rencontrer un bras fixé à l'axe de la roue à rochet parallèlement à l'aiguille du cadran. La roue se trouve ainsi arrêtée précisément au milieu du pas qu'elle allait accomplir par l'action du ressort; par suite, le levier d'encliquetage reste en suspens entre les bras de la fourche, et le circuit ne peut pas se fermer de nouveau par l'action du ressort jusqu'à ce qu'on ait enlevé l'obstacle en ôtant le doigt de la touche. A l'autre station, rien n'empêche pendant ce temps la roue à rochet d'accomplir son pas en entier, et le ressort de fermer le circuit; mais le circuit étant ouvert en A, l'armature n'est point attirée de nouveau, et l'aiguille en B s'arrêtera donc à la lettre voulue un instant après celle de l'appareil A. Ainsi donc, on a à chaque station un cadran sur lequel, lorsqu'on est en correspondance, circule incessamment une aiguille que chacun des stationnaires peut arrêter à volonté à chaque compartiment du cadran; presque au même instant, l'aiguille sur le cadran de l'autre station s'arrête au même compartiment.

Carillon d'alarme et méthode de se mettre en correspondance. — A chacun de mes télégraphes est adapté un carillon d'alarme dont la construction et le jeu reviennent presque exactement à ceux des appareils télégraphiques, avec cette seule différence, que le levier que porte l'armature ne sert plus à faire mouvoir la roue à rochet, mais que les oscillations de ce levier sont employées directement à frapper de coups redoublés le timbre du réveil.

Dans les temps de repos, lorsqu'on ne veut pas correspondre, le circuit entre les deux stations A et B est formé uniquement du fil conducteur, de la terre, et, à chaque station, des bobines du carillon d'alarme dont le ressort de rappel tient le circuit fermé. Quand le stationnaire A veut

parler au stationnaire B, il retire du circuit son carillon, et le remplace par une pile et par l'appareil télégraphique. Alors l'appareil télégraphique reste immobile, tandis que le carillon de la station B donne l'alarme.

D'après ce qu'on a vu plus haut touchant la solidarité nécessaire des mouvements des aiguilles de deux de mes appareils, c'est-à-dire des oscillations de leurs armatures, il doit paraître surprenant que deux appareils semblables, le télégraphe et le carillon, puissent se trouver dans le même circuit, l'un marchant, l'autre ne marchant pas. Pour comprendre ce phénomène, il faut se rappeler ce fait, c'est que le magnétisme temporaire du fer doux par l'action du courant, ne prend tout son développement qu'après un certain temps écoulé. Qu'on s'imagine maintenant que dans deux appareils installés dans le même circuit, le ressort de rappel de l'un A soit, hors de toute proportion, plus fort ou plus tendu que celui de l'appareil B. Alors, quand l'armature de B aura déjà été attirée, l'aimant de A n'aura encore acquis peut-être que la force nécessaire pour faire équilibre au ressort; et le circuit s'étant ouvert en B par le mouvement de l'armature, il n'est pas non plus possible, en ce cas, que l'aimant de A acquière jamais cette force. L'armature de A restera donc forcément immobile, et le circuit constamment fermé de ce côté; il s'ensuit que l'appareil B marchera seul. Une semblable discordance peut encore se produire par d'autres causes dont il sera question plus tard. Le moyen d'y remédier est aisé à deviner. Il suffit pour cela de donner aux ressorts des deux appareils les tensions convenables, à l'aide d'une vis accessible du dehors. Mais, dans les carillons d'alarme, c'est le contraire qu'on a fait; on a profité de la possibilité d'un pareil désaccord pour pouvoir placer, dans le même circuit, le télégraphe de la station A, qui veut se mettre en correspondance, et le carillon de la station B, dont le gardien doit être averti. A cet effet, le ressort des ca-

rillons d'alarme a été fait plus faible que celui des télégraphes, au point que les appareils étant installés à la fois dans le circuit, les premiers marchent déjà rapidement par l'action de la pile de l'autre station, tandis que les derniers, dans ces circonstances, restent encore immobiles.

L'utilité de cet arrangement est facile à saisir. En effet, pour achever d'établir la correspondance, le stationnaire B, averti par le réveil, retire du circuit son carillon d'alarme, et l'y remplace par le télégraphe et la pile; aussitôt les télégraphes marchent ensemble. Cela ne pourrait pas avoir lieu, si le stationnaire A, en donnant l'éveil, n'avait pas d'abord introduit son télégraphe dans le circuit, et il n'aurait pas pu le faire, sans que, par suite, les aiguilles des deux télégraphes se fussent trouvées détachées l'une de l'autre, si son télégraphe n'était pas resté immobile pendant que le carillon de l'autre station marchait.

Il va sans dire que toutes ces opérations, qui, à la première vue, pourraient paraître compliquées, se font simplement en donnant différentes positions au levier d'un commutateur. Avant d'entrer en besogne, les stationnaires s'assurent réciproquement de la marche correspondante de leurs aiguilles par un signal convenu, qui consiste à marquer les blancs du cadran. Si les aiguilles s'étaient détachées, on les règle à l'aide d'une disposition qui permet de mouvoir l'aiguille sur son cadran en faisant osciller l'armature à circuit ouvert, par les pressions successives qu'on exerce sur un bouton.

Intensité des courants employés à faire marcher le nouveau télégraphe à cadran. — Comme marche normale de mes télégraphes à cadran, je considère celle où l'aiguille parcourt par seconde la demi-circonférence, soit quinze signaux télégraphiques. Pour obtenir cette vitesse, à l'exclusion de résistances étrangères aux appareils, je fais usage d'une pile de 5 couples de Daniell pour chaque appareil. Mais le nombre de couples nécessaire est loin de

s'accroître en proportion de la longueur du circuit télégraphique qui vient séparer les appareils. Ainsi, avec les fils souterrains, les nouveaux télégraphes marchent très-bien à une distance de 50 milles d'Allemagne (environ 400 kilomètres), quand ils sont animés de chaque côté par une pile de 25 couples de Daniell. D'ailleurs, on ne fera usage de cette disposition que sur des lignes dénuées de stations intermédiaires. Là où de pareilles stations existent, il sera bien plus avantageux, quand il s'agira de correspondre entre les stations extrêmes, de faire simplement entrer dans le circuit les piles des stations intermédiaires, à l'exclusion des télégraphes qui s'y trouvent, que d'accumuler indéfiniment les couples aux stations extrêmes.

Appareil additionnel ou transmetteur servant à faire fonctionner le télégraphe à de grandes distances.— De quelque manière qu'on s'y prenne, il faudra toujours, pour faire fonctionner convenablement les télégraphes à de très-grandes distances, augmenter le nombre des couples dans une proportion qui finit par entraîner de graves inconvénients. C'est pour parer à ces inconvénients, que je munis en ce cas mes télégraphes d'un appareil additionnel qui permet de n'employer, même aux plus grandes distances, que des piles d'un nombre de couples fort limité. Cet appareil offre en principe la disposition suivante.

Quand on ferme le circuit des piles des deux stations, le courant n'entre pas d'abord dans les bobines des aimants des deux télégraphes, quoiqu'il soit bien assujetti à franchir les lieux de contact dans ces deux appareils, dont les ressorts de rappel garantissent, en temps de repos, la perméabilité électrique. Au lieu de ces bobines, le courant traverse celle des aimants temporaires des transmetteurs, vis-à-vis des pôles desquels pivotent des armatures toutes semblables à celles déjà décrites du télégraphe et du carillon. Ces armatures sont disposées de manière à ce qu'aussitôt qu'elles sont attirées, elles ferment une interruption

qui existait jusqu'alors entre une pièce d'arrêt conductrice et un levier fixé aux armatures. Cette interruption reste fermée tout le temps que passe le courant. Quand le courant cesse, les armatures sont rappelées par des ressorts qui, à l'inverse des ressorts des télégraphes et des carillons, tendent donc constamment à rompre le contact au lieu de le maintenir. D'ailleurs, ces établissements et ces ruptures de contact étant le seul travail dont les armatures des transmetteurs soient chargées, on a pu réduire extrêmement leur course, et donner à leurs ressorts une tension incomparablement plus petite même que celle des ressorts des carillons. Donc aussi le moindre filet de courant suffira pour mettre en jeu ces appareils.

Maintenant, à l'instant où les armatures des aimants des transmetteurs établissent les contacts indiqués, le courant de la pile correspondante, qui jusqu'alors avait à parcourir uniquement le circuit télégraphique, y compris les bobines des transmetteurs et les lieux de contact des télégraphes, et qui dans cette route se renforçait du courant de la pile de la station opposée, trouve tout à coup à parcourir un circuit dérivateur beaucoup plus court, et par conséquent beaucoup moins résistant. En effet, ce nouveau circuit, indépendamment des lieux de contact des transmetteurs, se compose, pour la pile de chaque station, uniquement des bobines du télégraphe correspondant. Il existe donc, pendant tout le temps que les armatures des transmetteurs sont attirées, ou bien, ce qui revient au même, que les lieux de contact des télégraphes sont perméables, pour chaque pile deux circuits d'inégale résistance. L'un de ces circuits est formé, comme on vient de le voir, par les bobines du télégraphe; l'autre, c'est le circuit télégraphique lui-même qui, à l'autre station, se continue d'abord dans les bobines du transmetteur, et puis se ramifie en deux embranchements, la pile d'une part, les bobines du télégraphe de l'autre. Il est facile de comprendre que les intensités des courants,

faisant ressort qu'il y a de signaux au cadran, chaque secteur portant un poinçon. Dans le mouvement de la roue, la lettre correspondante à celle qu'indique à chaque instant l'aiguille du cadran se trouve précisément au-dessus d'un marteau. Au-dessus de la roue est disposé un rouleau noirci, entre lequel et le poinçon passe la bande de papier à imprimer. Le rouleau est composé d'une multitude de disques de papier enfilés à son axe, semblables à ceux dont se compose une pile sèche de Zamboni. Cet assemblage de disques a été comprimé à la presse hydraulique, et la tranche travaillée au tour.

Il ne s'agit donc plus, à présent, pour imprimer, que de faire en sorte que chaque fois que l'on abaisse une touche du clavier d'un des télégraphes, le marteau frappe son coup de bas en haut. Or il y a dans l'appareil un second aimant temporaire d'une grande puissance, que nous appellerons l'*aimant à impression,* et dont les bobines sont en relation avec une pile auxiliaire ou locale.

Le levier d'encliquetage oscille comme dans le télégraphe, au-dessus d'un levier muni d'une pièce analogue à celle que, dans le télégraphe, nous avons nommée *fourche.* Mais cette pièce se distingue de la fourche en question, en ce qu'elle n'a plus qu'un seul bras. Elle est encore susceptible, comme dans le télégraphe, d'un petit mouvement latéral. Dans l'une des positions qui en résultent, le bras seul existant de la fourche appuie contre une pièce d'arrêt conductrice. Dans l'autre sens le mouvement du levier portant la fourche est limité par un butoir en pierre. Au reste, les deux positions du levier sont, comme dans le télégraphe, assurées par un cône en pierre frottant à ressort sur un toit en pierre à angle très-ouvert. A l'endroit du levier d'encliquetage qui répond à la fourche. ce levier porte de chaque côté un bouton, l'un isolant, l'autre conducteur. Dans les temps de repos de l'appareil, le bouton conducteur, par l'effet du ressort de rappel de l'aimant

temporaire, appuie contre une pièce d'arrêt conductrice; quand l'armature est attirée, au contraire, le levier va frapper de son bouton isolant le bras de la fourche, et lui inflige la position dans laquelle ce bras est au contact de la pièce d'arrêt conductrice.

Tout ce système, bien entendu, n'est plus engagé dans le circuit de l'aimant temporaire qui meut le levier d'encliquetage, et dont les alternatives d'aimantation proviennent du jeu des télégraphes; mais c'est le circuit de l'aimant à impression qu'il s'agit, à l'aide du système en question, de fermer et de rouvrir en temps opportun. Il existe donc, pour ce dernier circuit, deux lieux de contact où il est sujet à être interrompu. Supposons, en effet, le bras de la fourche dans la position où nous l'avions laissé, c'est-à-dire appuyé contre la pièce d'arrêt conductrice et le bouton conducteur du levier, par l'action du ressort également au contact de la pièce d'arrêt correspondante. Alors le courant de la pile auxiliaire chemine ainsi qu'il suit. Au sortir des bobines, le courant entre dans le levier qui porte la fourche, passe à l'endroit d'interruption de la fourche dans la pièce d'arrêt conductrice; de là, il gagne le levier d'encliquetage, franchit le second endroit d'interruption, et s'en retourne ainsi à la pile et aux bobines.

Pour peu que le levier d'encliquetage s'écarte de la pièce d'arrêt correspondante par l'action de l'aimant temporaire engagé dans le circuit télégraphique, le circuit de l'aimant d'impression sera donc ouvert, et, pour peu que le bras de la fourche s'écarte de son côté de la pièce d'arrêt correspondante, le circuit sera également ouvert. A l'origine et quand l'impression doit commencer, la fourche se trouve dans cette dernière position, le levier d'encliquetage, au contraire, touche sa pièce d'arrêt conductrice; le circuit de l'aimant à impression est donc ouvert. Le courant télégraphique arrive; aussitôt le levier, par l'attraction de l'armature qui le porte, va chasser le bras de la fourche contre la

pièce d'arrêt, et mettre fin ainsi à l'une des interruptions du circuit d'impression. Le télégraphe, rouvrant le circuit de l'aimant, permet au levier d'obéir à l'action du ressort, le levier retombe contre l'arrêt conducteur, et, cette fois enfin, le circuit de l'aimant à impression est bien fermé. Mais il y a une autre circonstance qui vient encore l'empêcher d'agir. En effet, cette clôture n'est qu'instantanée, parce que, à peine l'armature rappelée, elle est attirée de nouveau par l'effet de la clôture du circuit télégraphique. Or, pour faire entrer en action l'aimant à impression qui n'est pas, comme les autres électro-aimants de mes appareils, composé de tubes concentriques et fendus dans leur longueur, il ne suffit pas d'un courant instantané. Son magnétisme, en ce cas, n'atteint pas la hauteur convenable. Mais qu'on vienne à presser l'une des touches du clavier de l'un des télégraphes, de manière à tenir tant soit peu plus longtemps ouvert le circuit télégraphique que cela n'a lieu dans la marche ordinaire de l'appareil; alors le levier d'encliquetage se reposant un moment contre sa pièce d'arrêt conductrice, le circuit de l'aimant à impression reste assez longtemps fermé, le magnétisme a le temps de se développer, et l'armature est attirée. Voici maintenant les diverses fonctions que, dans son mouvement, cette armature est appelée à remplir.

1°. Le marteau en suspens au-dessous de la lettre à imprimer est, comme on l'a sans doute deviné, fixé au bout d'un levier que porte l'armature de l'aimant à impression. Par l'attraction de cette armature, le marteau frappe donc son coup, et la lettre correspondante à celle qu'indique l'aiguille du télégraphe se trouve empreinte sur le papier.

2°. Conformément à la distribution des signaux autour du cadran des télégraphes, deux secteurs diamétralement opposés de la roue-type sont restés vides. Quand donc le marteau vient à frapper l'un de ces vides, l'armature peut décrire un angle un peu plus grand que dans le cas des pleins, ou

le poinçon vient aussitôt rencontrer le rouleau à imprimer. Or cela a pour effet qu'un autre levier fixé à l'autre extrémité de l'armature peut, dans le cas des vides, atteindre un timbre d'horloge et le faire résonner. Comme, entre les mots de la dépèche, il est utile de laisser des blancs, on est, à chaque mot, en touchant les blancs du cadran, averti par le son du timbre qu'il y a accord entre les positions de l'aiguille sur le cadran et de la roue-type au-dessus du marteau. Si, par suite d'un accident quelconque, cet accord n'existait plus, il est toujours facile de le rétablir à l'aide d'une disposition qui permet de mouvoir la roue en faisant osciller l'armature à circuit ouvert par les pressions successives qu'on exerce sur un bouton.

3°. Si le circuit de l'aimant à impression restait fermé plus longtemps que cela n'est absolument nécessaire pour que l'armature puisse faire frapper leur coup aux marteaux, il en résulterait plusieurs inconvénients graves. La pression du marteau contre le rouleau serait d'abord continue. Le magnétisme acquerrait dans le fer doux un développement tel, que l'aimant ne lâcherait point l'armature assez vite après la rupture du circuit. Par suite, le marteau pourrait accrocher la roue, et si cet accident n'arrivait pas, l'armature n'aurait certes pas le temps de retomber sous l'action de son ressort dans sa position primitive. Or on va voir que c'est dans sa chute que l'armature fait avancer du pas nécessaire le rouleau à imprimer, et d'ailleurs si le prochain coup de marteau ne partait que d'un point de la course de l'armature plus ou moins éloigné de l'aimant, il n'y aurait pas assez de forces vives accumulées, et l'on ne pourrait pas imprimer deux lettres avoisinantes du cadran. Enfin, comme, immédiatement après la rupture du circuit, il est sujet à être fermé de nouveau à de courts intervalles quoique pour de petits espaces de temps seulement, il pourrait même se faire que l'armature ne se détachât plus du tout de ses pièces d'arrêt.

Pour parer à ces inconvénients, il est donc de la plus

haute importance que le circuit à impression soit ouvert l'instant après que la lettre a été imprimée. Eh bien, c'est à cela que sert l'appareil à double interruption qui a été décrit plus haut. En effet, à l'instant même où le coup de marteau est frappé, un troisième levier fixé à l'armature vient imprimer à la fourche le mouvement latéral convenable pour l'écarter de sa pièce d'arrêt conductrice, contre laquelle elle avait été chassée par la première excursion du levier d'encliquetage. Le circuit à impression est alors ouvert, l'armature de l'aimant à impression a tout le temps de retomber, et quand on abandonne le télégraphe à lui-même en ôtant le doigt de dessus la touche, la première excursion du levier d'encliquetage commence par rétablir le contact entre le bras de la fourche et la pièce d'arrêt conductrice.

4°. Enfin, ainsi qu'il vient d'être indiqué, l'armature de l'aimant à impression remplit encore un dernier office indispensable. Cet office consiste à faire tourner le rouleau à imprimer d'un angle correspondant, à sa circonférence, à la largeur d'une lettre de la roue-type. Cela arrive à l'aide d'un levier d'encliquetage et d'une roue à rochet convenablement disposés. Le rouleau, en tournant, entraine la bande de papier qui circule entre sa surface noircie et la roue-type. Mais on conçoit que ce simple déplacement du rouleau ne suffit pas. En effet, il en résulterait que, dans chaque nouveau tour du rouleau qui répond à cent lettres y compris les blancs, les lettres viendraient s'imprimer exactement aux mêmes endroits, en sorte que non-seulement la couche de noir serait bientôt épuisée, mais qu'encore le rouleau s'userait de la manière la plus inégale possible. Pour que cela n'ait point lieu, il y a d'abord un arrangement tel que le rouleau soit déplacé d'une petite fraction de sa longueur à chaque pas de la roue à rochet; après cinq tours, il se trouve déplacé à peu près de la hauteur d'une lettre. Mais, de cette manière, on comprend que

l'impression s'opérerait toujours sur des bandes de la surface du rouleau parallèles à son axe, en sorte qu'il resterait, entre ces bandes d'usage permanent, des bandes plus étroites à la vérité, qui ne seraient jamais usées. On a donc encore pris la précaution d'imprimer au rouleau un petit mouvement de rotation en avant, qui devient cause que les empreintes du marteau dans chaque nouveau tour du rouleau ne répondent plus exactement aux empreintes faites dans le tour précédent, mais empiètent continuellement sur elles comme les traits d'un vernier sur ceux de la division.

Artifice pour préserver de détérioration les endroits du circuit où éclate l'étincelle. — Tous les constructeurs d'appareils électromagnétiques ne savent que trop combien les lieux d'interruption du circuit où l'étincelle éclate sont sujets à se détériorer rapidement par l'action de courants tant soit peu intenses, lors même qu'on fait usage du platine. Pendant longtemps aussi cette circonstance a semblé apporter un obstacle insurmontable à la marche régulière et prolongée de mes appareils, jusqu'à ce que je trouvai qu'en remplaçant le platine par un alliage de ce métal et de l'or, on obtenait des revêtements des lieux d'interruption presque inaltérables par des courants de l'intensité de ceux que j'emploie. En effet, cet alliage possède une cohésion et une dureté bien plus grandes que celles du platine, et ne participe presque en rien à la propriété de ce métal d'être réduit en poudre et transporté au pôle négatif par l'action des courants.

Remarque générale sur le principe de construction des nouveaux télégraphes à cadran. — Après avoir donné la description des nouveaux mécanismes que j'ai inventés pour servir à la correspondance télégraphique, je vais entrer à présent dans quelques considérations propres à faire ressortir les principaux avantages que je crois leur appartenir.

La construction de ces appareils, comme on l'a vu, est d'une extrême simplicité. Il n'y entre aucun de ces mouve-

ments d'horlogerie à poids ou a ressort qui compliquent si fort la plupart des autres télégraphes à cadran. Elle se rapproche par là, si l'on veut, de l'un des télégraphes à cadran de M. Wheatstone; mais, en principe, elle s'en distingue en un point capital.

Tout procédé de télégraphie électromagnétique se réduira toujours, en dernière analyse, à l'usage convenable qu'on fera, pour la transmission des signaux, d'une série d'aimantations et de désaimantations successives, effectuées à l'aide de l'établissement et de la rupture d'un circuit. Dans tous les autres télégraphes à cadran, y compris celui de M. Wheatstone, à action directe, et ceux construits sur le même type, cette opération essentielle d'ouvrir et de fermer le circuit est mise entre les mains de celui qui donne la dépêche; et d'ailleurs la rupture ne se fait qu'à une seule des stations, celle où la dépêche est donnée. Au contraire, chacun de mes appareils constitue en soi une machine électromagnétique à mouvement propre, en sorte que dans ces appareils c'est le courant qni rompt lui-même le circuit, et cela aux deux extrémités de la ligne à la fois. Cette circonstance, qui leur est tout à fait particulière, implique une foule de conséquences remarquables dont je vais signaler quelques-unes des plus essentielles. Effectivement, le principe de l'interruption spontanée du circuit paraît devoir acquérir, en télégraphie électrique, la même importance que, dans l'art de construire les machines à vapeur, l'invention de cet enfant à qui l'ennui vint inspirer l'heureuse idée de se décharger sur le moteur lui-même du soin fastidieux d'ouvrir et de fermer, en temps opportun, les conduits de la vapeur.

Avantages résidant dans le principe de construction des nouveaux télégraphes. — Si, d'après ce qui a été dit au commencement du premier chapitre, il faut regarder comme se rapprochant le plus de l'idéal de conduits télégraphiques ceux dans lesquels l'intensité des courants est

soumise au moins de variations possible; il faudra, de l'autre part, considérer comme les plus parfaits des appareils télégraphiques ceux dont la marche, sans secours étranger qui leur vienne en aide, est le moins affectée par les variations de l'intensité qui restent encore à surmonter. Or je crois ne pas trop hasarder en affirmant que, sous ce rapport, grâce au principe de l'interruption spontanée, il n'y a pas de télégraphes qui puissent être comparés aux miens.

Quand le soin de fermer et de rompre le circuit est abandonné à une action étrangère à l'appareil, il est à peu près impossible qu'elle dure chaque fois juste le temps nécessaire et suffisant pour que l'aimant attire l'armature. Ce temps nécessaire et suffisant est d'autant plus petit que l'intensité du courant est plus grande. On pourra, à la vérité, déterminer par expérience, pour une intensité donnée, la durée la plus convenable à accorder aux clôtures et aux interruptions du circuit. Mais dès que l'intensité du courant viendra à varier, surtout d'une grandeur inégale aux deux stations, comme cela a constamment lieu avec les fils aériens, on se trouvera de nouveau dans le vague : ou bien les clôtures ne dureront pas assez longtemps pour l'intensité présente du courant dans l'appareil récepteur, et alors l'aimant pourra ne pas attirer l'armature; ou bien elles dureront trop, et alors l'armature pourra rester collée, par l'effet de l'aimantation temporaire. Dans les deux cas, l'appareil transmetteur devancera l'appareil récepteur, et la correspondance sera troublée. C'est surtout pour diminuer les chances en faveur du dernier cas qu'il a fallu, dans les appareils de cette nature, réduire à des proportions minimes les masses de fer doux, parce que, à égale intensité du courant, l'aimantation temporaire est d'autant plus considérable que l'aimant est plus volumineux.

Au contraire, quand c'est l'appareil lui-même qui rompt le circuit au terme de la course de l'armature, il ne peut

jamais se faire d'abord que le circuit ne reste pas assez longtemps fermé, l'interruption ayant toujours lieu à point nommé; c'est-à-dire à l'instant précis où l'aimant a fourni le travail nécessaire pour faire avancer l'aiguille d'un pas. D'autre part, le circuit ne restera jamais fermé trop longtemps, car la quantité de magnétisme développée dans l'aimant sera toujours sensiblement la même au moment de la rupture du circuit, quelle que soit l'intensité du courant, parce que le mouvement de l'armature sera d'autant plus rapide, et que la rupture se fera toujours à l'instant où l'aimant aura acquis, dans un espace de temps plus ou moins court, selon l'intensité, une force réglée par la force constante du ressort, et, par suite, sensiblement constante elle-même. Quant au temps d'ouverture, à force égale du ressort, il sera toujours sensiblement le même; en sorte que, quand l'appareil marchera plus vite sous l'action d'un courant plus intense, le même degré d'aimantation temporaire aura toujours le même temps pour s'effacer, et que l'armature ne pourra jamais rester collée. On n'aura donc plus rien à craindre de l'aimantation temporaire, et, par conséquent, on pourra, sans inconvénient, augmenter la masse de fer doux; ce qui offre l'avantage de pouvoir exercer le même effet avec un courant plus faible. Il est évident, de plus, que les mêmes actions se produisant dans chacun des deux appareils installés dans le circuit, leur marche continuera à être synchrone par cette seule raison, quelle que soit l'intensité du courant.

Mais la sûreté, sous ce rapport, s'accroît encore considérablement, par le fait que l'interruption du circuit s'opère simultanément aux deux extrémités de la ligne. En effet, chacun des deux appareils tenant, pour ainsi dire, le courant sous clef pour l'autre jusqu'au moment convenable, l'intensité des courants pourra être différente dans les deux appareils, et néanmoins leurs armatures seront attirées au même moment. Les appareils marcheront donc ensemble

jusqu'à une certaine limite qu'il est facile de prévoir. Cette limite sera atteinte, lorsque l'armature de l'appareil animé par le courant le plus intense, en arrivant au terme de sa course, rouvre le circuit trop tôt pour que l'armature de l'autre appareil puisse encore achever la sienne par l'effet tant des forces vives qu'elle a recueillies pendant la clôture du circuit, que par celui de l'aimantation temporaire des masses de fer doux. Quand cette limite sera dépassée, l'armature de celui des deux télégraphes pour lequel le courant est le plus faible, ne fera plus que de petites oscillations impuissantes, et son aiguille restera immobile. Mais on pourra facilement faire marcher ensemble les appareils même dans ces circonstances, en détendant le ressort de l'appareil qui refuse le service.

Par le même moyen, on pourrait d'ailleurs compenser, si cela était nécessaire, un commencement de désaccord pareil qui se rencontre par suite d'une qualité très-différente du fer doux ou d'une disposition différente des aimants des deux appareils. Il faudra détendre, en ce cas, le ressort de l'appareil dont le fer aura plus de force coercitive, ou dont l'aimant présentera une masse continue, au lieu d'être composé de tubes concentriques et fendus dans leur longueur. J'ajouterai enfin que l'expérience a montré que la marche des télégraphes est la plus rapide lorsque l'intensité du courant et la force du ressort sont réglées de manière que les temps d'attraction et de rappel de l'armature sont égaux.

En résumé, on voit que, dans les télégraphes à double interruption spontanée, la vitesse de marche des appareils s'adaptant toujours tout naturellement à l'intensité des courants, cette vitesse sert de régulateur, qui pare aux désordres qui pourraient résulter des variations de l'intensité. On est maintenant mis à même de comprendre une propriété bien curieuse qu'offrent ces télégraphes, propriété qui, au premier aspect, doit même paraître paradoxale.

Admettons, en effet, que deux de ces appareils aient

besoin, pour attirer complétement leurs armatures, d'une intensité de courant $= a$. Il sera indifférent évidemment de quelle manière on procurera à chaque appareil cette intensité nécessaire a. Ainsi donc on pourrait établir aux deux bouts de la ligne une pile locale, incapable, à elle seule, de faire marcher l'appareil de la station, parce qu'elle ne fournirait qu'une intensité $b < a$. Alors en lançant dans le circuit des deux appareils un courant de l'intensité $c =$ ou $> a - b$, on pourra faire marcher ensemble les appareils, quelque petit que soit c par rapport à a, pourvu toutefois que les choses soient disposées de manière que chacun des appareils, en marchant, rompe à la fois le circuit de la pile locale et celui du courant qui traverse le circuit en entier.

Or cette disposition est facile à réaliser. Qu'on imagine un circuit télégraphique avec deux de mes appareils aux deux stations, chaque appareil étant muni de sa pile, mais le courant résultant des deux piles étant incapable de faire marcher les appareils. Alors qu'on établisse à chaque station un circuit dérivateur, entre le fil qui va de la pile au sol et celui qui va du télégraphe à l'autre station; voici ce qui se passera. Dans chaque télégraphe et chaque pile, le courant de la même pile augmentera d'intensité, parce que l'établissement du circuit dérivateur diminuera la résistance du circuit offert à la pile. Au contraire, dans chaque télégraphe et chaque pile, le courant de l'autre pile diminuera d'intensité, parce que, dans plusieurs circuits offerts simultanément à la même pile, les intensités sont en raison inverse des résistances. Mais l'augmentation du courant de la pile correspondante dans chaque télégraphe pourra surpasser la diminution du courant de l'autre pile, et de cette manière, par le fait même de l'établissement des courants dérivateurs, l'intensité, dans chacun des télégraphes, pourra devenir assez grande pour qu'il entre en action. Cependant, pour que les aiguilles restent d'accord, il faudra

qu'une condition soit remplie. Cette condition, c'est que le courant de la pile de chaque station dans le télégraphe de la même station, quand il circule dans le circuit dérivateur, ne soit pas assez intense à lui seul pour faire marcher le télégraphe; car, si cela était le cas, l'un des télégraphes pourrait marcher sans l'autre, puisque la rupture du circuit à l'une des stations n'entraînerait plus la rupture du circuit à l'autre station. Au reste, cette condition pourra toujours être facilement remplie, en donnant une tension suffisante aux ressorts de rappel des deux appareils.

Admettons maintenant que le courant des deux piles dans le circuit télégraphique soit déjà, à lui seul, capable de faire fonctionner les appareils; alors l'établissement des circuits dérivateurs les fera évidemment marcher plus vite. Admettons encore que les circuits dérivateurs, ou bien ne soient pas d'égale résistance, ou bien qu'ils ne soient pas disposés symétriquement, ou que même il n'y en ait qu'un seul à l'une des extrémités de la ligne; en ce cas, l'intensité du courant dans les deux appareils ne sera plus la même; elle sera augmentée dans l'appareil auquel correspondra le circuit dérivateur de moindre résistance, ou le seul circuit pareil existant, et elle sera moins augmentée ou diminuée dans l'autre appareil. Néanmoins on comprend, d'après tout ce qui a précédé, que les télégraphes marcheront ensemble, et cela avec une vitesse qui, en ce cas encore, pourra excéder de beaucoup celle qu'on aurait obtenue sans circuit dérivateur. L'accord des appareils aura, il est vrai, une limite, la même qui a été indiquée plus haut, au delà de laquelle l'un d'eux refusera le service; mais il sera facile de rétablir l'accord en réglant convenablement la tension des ressorts.

Appliquons ces principes à ce qui se passe en réalité sur les lignes télégraphiques. Tout ce qui vient d'être dit des circuits dérivateurs artificiels s'applique également bien à ceux qui, sur les lignes télégraphiques, résultent de l'isole-

ment défectueux du fil. On se rappelle que ce sont de pareils circuits qui, en offrant au courant de la pile un chemin plus court, occasionnent ce que l'on a pris l'habitude de nommer des *pertes*, parce que la seule chose qui, jusqu'à présent, avait frappé dans ce phénomène, c'est l'affaiblissement du courant à la station opposée. M. Wheatstone avait bien essayé de remédier à ces pertes et aux variations de leur grandeur en établissant une pile à chaque station; mais avec ses télégraphes à cadran et ceux du même genre, cette précaution ne réussit pas, parce que le circuit n'étant interrompu qu'à l'une des stations, l'armature de l'appareil récepteur reste trop facilement collée par l'effet du courant de la pile correspondante qui subsiste encore dans le circuit dérivateur. Eh bien, chose singulière, ces mêmes pertes, si redoutables pour tous les autres appareils télégraphiques, non-seulement, comme on l'a vu, ne font pas de tort à la marche régulière de mes télégraphes à double interruption spontanée, mais même la favorisent et l'accélèrent; et cela dans des limites extrêmement étendues, parce que le courant établi dans le circuit dérivateur, pour porter le désordre dans la correspondance, n'a pas seulement à tenir collée une armature déjà attirée, mais qu'il faut qu'il devienne assez puissant pour l'attirer à distance, après qu'elle a été rappelée par le ressort, et avant que l'armature de l'autre appareil ait également été rappelée tout à fait.

Cette propriété remarquable de mes appareils de fonctionner rapidement et avec précision, même quand il y a des circuits dérivateurs qui mettraient fin au service de tous les autres télégraphes, acquiert une importance plus grande encore par la raison que voici. J'ai décrit, vers la fin du premier chapitre, les phénomènes qui résultent de ce que le fil de cuivre, avec son enduit isolant, figure une jarre de Leyde d'une capacité gigantesque qui reçoit sa charge de la pile avec laquelle l'une de ses extrémités est en contact. Ces phénomènes don-

nent lieu à certaines perturbations dans la marche des appareils télégraphiques en général. Dans ceux de ma construction, ils deviennent facilement cause que l'un des appareils reste stationnaire et que l'autre marche avec une grande rapidité. Il y a un moyen très-simple de remédier à ces perturbations; ce moyen consiste précisément à établir un circuit dérivateur artificiel du fil qui va à l'autre station au fil qui va de la pile au sol: en sorte que, comme il n'y a que mes appareils dont la marche ne soit pas gênée par la présence de circuits dérivateurs, il n'y a aussi qu'eux à l'aide desquels on puisse recueillir tous les avantages des conduits souterrains bien isolés.

Avantages résidant dans le mode d'action des nouveaux télégraphes. — Dans mon système, il suffit d'un seul fil, et, à chaque station, d'un seul appareil et d'un seul employé pour donner et pour recevoir les signaux. On peut faire entrer dans le même circuit autant d'appareils que l'on veut, tous marcheront ensemble du même pas. De chaque station, tous les appareils installés dans le même circuit peuvent être arrêtés à la fois au même instant. Ainsi, à chaque instant de la transmission de la dépêche, quand il n'y a pas d'appareil à impression, chaque employé qui la reçoit peut couper la parole à celui qui la donne, et gagner ainsi le temps nécessaire pour noter le mot qu'il a recueilli, sans risquer que, pendant cette occupation, de nouveaux signaux échappent à son attention. Rien de plus facile d'ailleurs que de parler d'une des stations extrêmes à une station intermédiaire quelconque, sans que les autres participent à la dépêche. A un signal convenu, les employés des stations intermédiaires retirent leurs télégraphes du circuit et les remplacent par une sonnerie qui reste au repos, sous l'action du courant intermittent, mais donne l'éveil quand un courant continu la traverse, en vertu du même principe qui fait que l'aimant à impression, dans l'appareil décrit plus haut, ne se met à fonctionner que

quand le circuit est tenu fermé pendant un certain temps. La dépèche finie, les deux employés des stations en correspondance retirent à leur tour du circuit leurs télégraphes qui rendaient intermittent le courant des piles, de manière à ce qu'il devienne continu, les carillons des stations intermédiaires entrent en jeu et avertissent les employés qu'il est temps de réinstaller leurs télégraphes dans le circuit. Toutes ces diverses combinaisons s'exécutent instantanément à l'aide d'une manivelle qui a trois positions : dans l'une, il y a communication avec les deux stations avoisinantes; dans l'autre, la dépêche passe inaperçue d'une station à une autre, à l'exclusion du télégraphe, comme cela vient d'être indiqué ; dans la troisième, enfin, tous les télégraphes participent à la fois à la même dépêche. Enfin, à chacun de mes télégraphes, comme on l'a vu plus haut, peut être adapté un appareil à impression, en sorte que la dépêche est imprimée à la fois aux deux stations. L'exactitude de la dépêche se trouve ainsi complétement garantie, sans qu'on ait besoin de se la faire rendre, et un désordre qui se glisserait dans les appareils pendant la transmission, ne pourrait même jamais affecter qu'un seul mot de la dépèche, parce qu'il serait aussitôt trahi par le son du timbre qui, lorsque tout est en règle, doit retentir entre chaque mot et le suivant en accord avec les blancs du cadran. L'appareil à impression ne communiquant au télégraphe que par voie électrique, le mécanisme de celui-ci n'en devient pas plus compliqué, et les désordres auxquels l'appareil à impression pourrait être sujet, à raison de sa plus grande complication, ne réagissent point sur le télégraphe. La marche du télégraphe est tout aussi rapide avec l'appareil à impression que sans lui, et l'impression même n'implique dans la transmission de la dépêche aucune perte de temps, parce qu'elle se fait à l'instant où le télégraphe est censé s'arrêter un moment par l'effet de l'abaissement d'une touche. Enfin, comme c'est le rouleau et non la roue-

type elle-même qui porte le noir, l'impression reste toujours également noire et nette d'un bout de la dépêche à l'autre, quelle que soit son étendue.

Ce télégraphe, avec l'appareil à impression comme sans lui, n'exige, pour être manié, aucune dextérité particulière, parce qu'il suffit, à cet effet, de s'orienter simplement sur un clavier, et cela, bien entendu, sans que de l'emploi de ce clavier il résulte la moindre complication de l'appareil. Quant à la rapidité de la correspondance, un employé tant soit peu exercé donne, par minute, de cinquante à soixante signaux complets, soit lettres imprimées en caractères ordinaires, y compris les blancs. Ce chiffre peut ne pas paraître considérable auprès de ce que fournissent certains autres appareils, par exemple le télégraphe électrochimique de M. Bain; mais il faut bien faire attention à ce que mon télégraphe, d'une part, n'exige pour fonctionner aucun préparatif, qu'il est à chaque instant prêt à entrer en action, et que, de l'autre, la dépêche est rendue en caractères ordinaires, en sorte qu'il n'y a aucun temps de perdu à la déchiffrer.

Conclusion.

Les appareils télégraphiques dont je viens de faire connaître la construction et d'exposer les avantages, ne sont plus seulement à l'état de projet. Bien au contraire, ces appareils sont depuis trois ans adoptés par le gouvernement prussien; plusieurs directions de chemins de fer ont suivi son exemple, et, aujourd'hui, plus de cent cinquante de ces appareils fonctionnent dans le nord de l'Allemagne, chiffre qui va être doublé dans le cours de cette année. Depuis qu'ils sont en service, ils ont travaillé avec une régularité irréprochable, en sorte qu'il se passe des mois sans que les aiguilles se détachent l'une de l'autre.

Il va sans dire, au reste, que ces appareils, malgré la simplicité de leur principe, exigent, en leur qualité de

machines à mouvement propre, un constructeur habile, intelligent et soigneux. Qu'il me soit permis, à cette occasion, de faire mes remercîments publics à mon collaborateur M. J. Halske, de Berlin, à l'admirable talent duquel je dois attribuer la plus grande partie des succès dont mes efforts, dans cette belle branche de la physique appliquée, ont peut-être été couronnés.

DÉTERMINATION GÉNÉRALE

Des lois de variations du pouvoir rotatoire, dans les systèmes liquides ternaires, où un corps doué de ce pouvoir se trouve en présence de deux corps inactifs, qui ne le décomposent pas chimiquement;

Par M. BIOT.

---

1. Pour fixer les idées, je supposerai d'abord que le système considéré est une solution liquide, composée d'acide tartrique, d'acide borique et d'eau en proportions connues. Soient alors, dans chaque unité de poids,

La proportion d'acide tartrique.... ε;
» d'acide borique..... β;
» d'eau............ e;

ce qui entraînera la relation générale

$$\varepsilon + \beta + e = 1. \quad (1)$$

Dans les considérations que j'aurai à exposer, il nous sera fréquemment utile d'introduire deux quantités auxiliaires n et ρ, dérivées des précédentes, et telles qu'on ait respectivement :

$$n = \frac{e}{\varepsilon}, \quad \rho = \frac{\varepsilon}{\beta}.$$

De là on pourra tirer, au besoin,

$$e = n\varepsilon = n\rho\beta; \qquad \varepsilon = \rho\beta,$$

et par suite, en substituant dans l'équation (1),

$$(2) \qquad \begin{cases} [1 + (1+n)\rho]\beta = 1, \\ [1 + (1+n)\rho]\varepsilon = \rho, \\ [1 + (1+n)\rho]e = n\rho. \end{cases}$$

De sorte que, si l'on donne les deux rapports n et ρ, on pourra, par ces dernières formules, calculer les trois quantités β, ε, e, qui définissent le dosage de la solution en poids.

Soit δ la densité *actuelle* de cette solution. Je suppose qu'on l'observe optiquement, à travers un tube de la longueur l, le décimètre étant pris pour unité de longueur. Elle déviera, vers la droite de l'observateur, les plans de polarisation de tous les rayons lumineux; et, si l'observation est faite à travers un de ces verres rouges colorés par le protoxyde de cuivre, qui transmettent spécialement du rouge presque simple, la déviation de ce rouge atteindra une certaine valeur angulaire que j'appellerai α_r. Maintenant, nommons $[\alpha]_r$, le *pouvoir rotatoire spécifique, acquis par l'acide tartrique,* dans le système liquide ainsi composé; on aura, d'après cette définition (*),

$$(3) \qquad [\alpha]_r = \frac{\alpha_r}{l\varepsilon\delta}.$$

Le but que je me propose dans ce Mémoire, c'est de montrer comment, d'après trois séries d'expériences préalablement faites, on peut déterminer, *à priori,* la valeur numérique de $[\alpha]_r$, pour toute solution quelconque, dont les éléments de dosage ε, β, e, sont donnés.

(*) On pourrait également considérer et évaluer le pouvoir rotatoire spécifique, comme appartenant aux groupes moléculaires complexes, formés par la combinaison de l'acide tartrique avec les deux autres corps, ou avec chacun d'eux séparément. Mais, dans ces divers modes d'application, les valeurs des $[\alpha]_r$ ne différeraient entre elles que par des coefficients numériques déterminables; ce qui permettrait de les calculer, sous toutes ces formes, quand on connaîtrait, pour une seule, la loi physique de leurs variations. C'est ce que l'on peut voir dans mon Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XI, p. 90, § 66; et tome X, pages 38-39, § 20.

2. Lorsque j'eus découvert l'énorme accroissement de pouvoir rotatoire que l'acide tartrique acquiert par la présence de l'acide borique, je fis beaucoup d'efforts pour résoudre ce problème; mais je ne pus y réussir. L'expérience montrait, que la valeur de $[\alpha]_r$ varie avec chacun des éléments de dosage ε, β, e, sans que je pusse saisir la loi générale de ces variations. Je présumai heureusement qu'elle se simplifierait, si je cherchais seulement à l'établir pour des solutions, dans lesquelles le rapport $\frac{e}{\varepsilon}$ ou n serait maintenu constant, β seul étant variable. Cette espérance ne fut pas déçue. Je trouvai, qu'avec cette limitation, les valeurs de $[\alpha]_r$ étaient parfaitement représentées, dans chaque série, par l'expression hyperbolique :

$$(4) \qquad [\alpha]_r = A + \frac{B\beta}{\beta + C},$$

ou, dans la notation tout à l'heure adoptée,

$$[\alpha]_r = A + \frac{B}{1 + C + (1 + n) C\rho},$$

A, B, C étant trois coefficients, dépendants de la valeur de n, mais communs à toutes les solutions d'une même série, où n est constant. Je prouvai ce fait par trois séries d'expériences, dans lesquelles la diversité des valeurs de n, embrassait la presque totalité des cas que l'on peut réaliser par l'observation; et je rassemble, dans le tableau suivant, les valeurs des coefficients A, B, C, propres à chacune de ces séries, parce que nous allons avoir continuellement occasion d'y recourir. C'est le même que j'ai déjà publié il y a longtemps dans ces *Annales*, 3e série, tome XI, page 89. J'ai prouvé alors, par des applications nombreuses, l'exactitude physique de la relation hyperbolique dans chacun des cas auxquels les nombres de ce tableau s'appliquent spécialement; et l'usage fréquent que j'en ai fait depuis l'a toujours pleinement confirmée.

Tableau H.

RAPPORT du poids de l'eau à celui de l'ac. tartrique, dans toutes les solutions de chaque série $\frac{e}{\varepsilon}$ ou n.	COEFFICIENTS NUMÉRIQUES DE L'HYPERBOLE. A.	B.	log B.	C.	TEMPÉRATURE moyenne de 50 observations de chaque série. t.	
1,036666	+7°,2661	143°,44690	2,1566912	0,28093240	+ 23°,8	Série (1).
3,000000	9,5830	70,32000	1,8470789	0,07538665	+ 23,4	Série (3).
5,000000	10,3336	51,88556	1,7150465	0,034308553	+ 21,5	Série (5).

3. J'avais constaté cette loi en 1835; mais je n'avais trouvé, depuis, aucun moyen d'y rattacher les cas dans lesquels les valeurs de n, ne se rapportaient pas aux trois séries que j'avais considérées; et un grand nombre d'expériences effectuées avec beaucoup de soin, hors de ces conditions, demeuraient isolées dans mes registres. C'est pourquoi, dans les études que j'ai eu à faire, soit pour mes recherches propres, soit pour vérifier les beaux résultats de M. Pasteur, j'avais toujours pris soin de préparer les expériences nouvelles, de manière qu'elles rentrassent dans une de ces trois séries; ce qui offrait le double avantage de les confirmer, et d'en être confirmées. Je conservais cependant la persuasion, que les solutions effectuées dans d'autres proportions de dosage, devaient pouvoir se rattacher à celles-là; et j'avais cherché à découvrir cette connexion par beaucoup de tentatives qui avaient été infructueuses, n'étant pas dirigées d'après des principes méthodiques. Enfin, les considérations générales que j'ai eu l'occasion de développer dans mes derniers Mémoires, m'ont ouvert une voie qui devait conduire à ce but directement, et beaucoup plus naturellement que je ne l'avais soupçonné jusqu'alors. C'est celle que je vais exposer.

4. Toutes les expériences déjà faites montraient, que, dans les solutions binaires, et dans les solutions ternaires où le principe actif est en rapport constant de poids avec un des deux autres, individuellement inactifs, les valeurs du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_r$, se trouvent, avec une exactitude physiquement parfaite, réparties sur une branche d'hyperbole équilatère; laquelle peut être éventuellement remplacée par sa tangente rectiligne, lorsque la portion de cette branche, qui comprend tous les cas expérimentalement réalisables, est très-éloignée de son sommet géométrique. Ceci reconnu, prenons une solution ternaire, ne contenant qu'un seul principe actif, comme celles que nous considérons actuellement; et supposons que ses proportions de dosage soient ε, β, e. Ces trois nombres étant donnés, on en déduira la valeur du rapport

$$\rho = \frac{\varepsilon}{\beta}.$$

Alors, en introduisant ce ρ dans les équations (2) du § 1, et l'associant successivement aux valeurs de n, qui sont propres aux trois séries d'expériences dont les coefficients hyperboliques sont connus, on obtiendra les valeurs de ε, β, e, qui correspondent à cette valeur spéciale de ρ dans chacune d'elles; et ensuite, on en conclura numériquement, par la loi hyperbolique, les trois valeurs de $[\alpha]_r$ qui en dérivent. Elles se trouveront diverses. Mais elles appartiendront respectivement à trois solutions, où ρ est commun; de sorte que leur inégalité sera uniquement due aux variations de l'élément e. Donc, si l'on détermine l'hyperbole équilatère qui lie ces trois $[\alpha]_r$, en prenant l'élément e pour variable indépendante, les analogies précédentes nous font prévoir que cette hyperbole sera le lieu général des $[\alpha]_r$, propres à toutes les solutions qui ont le même ρ, avec des valeurs de e différentes; de sorte qu'on pourra les calculer théoriquement pour chacune de celles-ci, d'après la valeur donnée de e, qui la distingue. Il ne reste qu'à voir, si les $[\alpha]_r$ ainsi ob-

tenus, sont effectivement conformes aux valeurs que l'observation leur assigne. Tel est le but des expériences que je vais rapporter. Or, non-seulement on va voir que les $[\alpha]_r$ calculés, et les $[\alpha]_r$ observés s'accordent toujours ensemble, dans les étroites limites des erreurs d'observation, qui sont physiquement inévitables; mais en outre, ici, comme pour les solutions tartriques purement aqueuses, les variations provenantes de l'élément unique e, dans toute l'étendue des cas réalisables, appartiennent à des portions d'hyperbole si peu courbes, qu'elles se construisent par de simples droites, sans aucune appréciable erreur. De sorte que les trois séries prises pour type, fournissent une condition de détermination surabondante, qui sert elle-même d'épreuve pour constater la justesse de l'application.

5. Pour vérifier l'exactitude de cette induction, je n'ai pas voulu d'abord avoir recours à des expériences nouvelles, faites spécialement pour ce but. J'ai pensé que l'épreuve serait plus décisive, et plus convaincante, si je l'établissais premièrement sur d'anciennes expériences, effectuées sans aucune idée qu'elles dussent servir à cet usage, et que leurs proportions de dosage ne m'avaient pas permis de faire entrer comme éléments de détermination dans le calcul de mes trois séries hyperboliques; de sorte qu'elles m'offraient ici, des conditions de vérification tout à fait imprévues. A la vérité, plusieurs d'entre elles remontant aux premières études que j'avais tentées sur les solutions tartroboriques, je devais présumer qu'elles pourraient bien n'être pas tout à fait aussi précises que celles que je réaliserais aujourd'hui, avec plus d'habitude, et des appareils mieux réglés. Mais, en faisant la part de cette imperfection relative, leur indépendance complète de mes nouvelles idées, me paraissait leur donner un avantage décisif. J'ai donc commencé, avant tout, par les employer; et, heureusement, je les ai trouvées beaucoup meilleures que je n'en avais l'espérance. Ayant alors reconnu qu'elles s'accordaient fort bien à confirmer

les relations que j'avais voulu mettre en évidence, je les ai
tées par d'autres, que j'ai faites exprès pour combler leurs in
L'ensemble de ces documents se voit dans les deux pages s
où je prendrai ultérieurement les données qui m'ont par
pour confirmer pleinement l'induction que j'ai annoncée.

Tableau E.

NUMÉRO d'ordre des expériences.	PROPORTIONS pondérales de chaque solution.			VALEUR de $\frac{e}{\varepsilon}$ ou n.	VALEUR de $\frac{\varepsilon}{\beta}$ ou ρ.	log ρ.
	Acide tartrique. ε.	Acide borique. β.	Eau. e.			
1	0,3906807	0,0039068	0,6054128	1,54964	100,00000	2,0000000
2	0,2234604	0,0022368	0,7743025	3,46506	99,90267	1,999577
3	0,1648156	0,0071919	0,8279920	5,02375	22,91696	1,360157
4	0,3761137	0,0250194	0,5988764	1,59228	15,03881	1,17721
5	0,2881015	0,0191572	0,6927419	2,40451	15,03881	1,17721
6	0,1979783	0,0131645	0,7888570	3,98456	15,03881	1,17721
7	0,2143951	0,0210022	0,7646027	3,56633	10,20820	1,00894
8	0,1633722	0,0160383	0,8202390	5,00993	10,20820	1,00894
9	0,1874842	0,0615042	0,7510119	4,00573	3,04832	0,48406
10	0,1874455	0,0616018	0,7509533	4,00653	3,04289	0,48328
11	0,1357398	0,04460[illegible]9	0,8196511	6,03840	3,04[illegible]89	0,48328
12	0,0870610	0,0286112	0,8843270	10,15756	3,04289	0,48328
13	0,1427728	0,0576621	0,7995646	5,60026	2,47603	0,39315
14	0,0771285	0,0311501	0,8917216	11,56161	2,47603	0,39315
15	0,1296489	0,0637082	0,8066510	6,21360	2,03491	0,30854
16	0,0125221	0,0405532	0,8769244	10,62654	2,03491	0,30854
17	0,1005470	0,0503309	0,8491220	8,84451	1,99772	0,300533

ditions dans lesquelles les observations optiques ont été faites.

) B s.	DENSITÉ de la solution. δ_v.	LONGUEUR du tube. l.	DÉVIATION de la teinte de passage α_j.	DÉVIATION au verre rouge. α_r.	RAPPORT de dispers. en trentièmes. $\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$.	POUVOIR rotatoire absolu pour 100^{mm}. $[\alpha]_r$.	TEMPÉRATURE de l'observation.	DATE de l'expérience.
	1,19759	518,5 mm	+30°,0	+25°,453	$\frac{25.453}{30}$ *	+10°.4918	+19°,5	1835
	1,10555	520,0	19,0	15,589	$\frac{24.614}{30}$	12,1582	19,5	1835
	1,07773	518,0	22,0	17,5165	$\frac{23.886}{30}$	19,0603	22,0	1835
	1,19992	515,35	64,0	51,8	$\frac{24.3}{30}$	22,2719	20,0	1850
	1,14818	515,35	48,5	37,825	$\frac{23.3}{30}$	22,1881	19,5	1850
	1,09744	515,35	32,5	25,433	$\frac{23.46}{30}$	22,7140	19,5	1850
	1,10630	518,00	44,0	33,675	$\frac{22.96}{30}$	27,4089	22,5	1835
	1,07866	521,0	32,0	24,53	$\frac{23.00}{30}$	26,6703	22,5	1835
	1,10915	525,0	59,0	45,2958	$\frac{23.03}{30}$	41,4901	22,0	1837
	1,10989	519,35	60,0	45,85	$\frac{22.92}{30}$	42,4350	24,25	1850
	1,10768	519,35	39,5	29,95	$\frac{23.04}{30}$	39,4530	26,0	1850
	1,04871	515,2	23,5	18,5	$\frac{23.6}{30}$	39,3292	28,0	1850
	1,08610	515,2	44,5	34,275	$\frac{22.85}{30}$	42,9028	23,0	1850
	1,04601	515,2	20,5	15,517	$\frac{22.71}{30}$	37,4133	22,5	1850
	1,07996	518,9	41,0	31,35	$\frac{22.93}{30}$	43,1523	28,0	1850
	1,05176	518,9	23,5	18,10	$\frac{23.11}{30}$	40,1890	26,0	1850
	1,06313	515,0	30,0	23,9833	$\frac{23.48}{30}$	43,5661	17,0	1835

. Les nombres qui expriment les déviations à travers le verre rouge, ont été obtenus indivi-
nent par une moyenne entre plusieurs séries de dix observations chacune, jamais moins de
souvent davantage. En opérant ainsi on ne peut presque jamais commettre une erreur d'évalua-
il s'élève jusqu'à 1 degré. Pourtant, les variations qui surviennent dans l'état de l'atmosphère pa-
ent en produire de cet ordre, dans certains cas rares, où la lumière rouge, réfléchie par les par-
de l'air, atteint, d'un instant à un autre, des limites de réfrangibilité quelque peu différentes,
croissent ou restreignent, d'une petite quantité angulaire, la déviation moyenne observée à tra-
verre coloré.

6. J'ai rangé ces dix-sept expériences dans l'ordre des valeurs décroissantes de $\frac{\varepsilon}{\beta}$ ou ρ, qui exprime le rapport du poids de l'acide tartrique à celui de l'acide borique, dans chaque unité de poids des solutions considérées. Le motif qui m'a fait choisir cet arrangement est fondé sur une particularité qu'il est spécialement propre à mettre en évidence, et qui offre un caractère essentiel des réactions ternaires que nous étudions. Lorsque le rapport $\frac{\varepsilon}{\beta}$ ou ρ est fort grand, c'est-à-dire, lorsque la proportion de l'acide tartrique à l'acide borique est considérable, comme cela a lieu dans les premières expériences du tableau, les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r$ croissent avec la proportion d'eau e, ρ étant maintenu constant. Si l'on construit le lieu géométrique qui représente la série de leurs valeurs, en prenant les e pour abscisses et les $[\alpha]_r$ pour ordonnées rectangulaires, on trouve qu'il s'identifie à une portion de droite, *ascendante* avec les e. A mesure que ρ décroît, c'est-à-dire à mesure que la proportion de l'acide tartrique à l'acide borique est moindre, cette droite se rapproche graduellement de l'axe des e; et elle lui devient sensiblement parallèle, lorsque ρ est égal à 10 ou peu différent de 10, comme dans les expériences n°s 7 et 8. Le nombre exact est 11,324. Ainsi, vers cette limite des valeurs de ρ, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$ reste sensiblement le même, quelle que soit la proportion d'eau e; du moins, dans l'étendue des variations de cet élément que l'on peut embrasser par l'expérience. Au delà de ce terme, ρ continuant à décroître, les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r$, qui correspondent à une même valeur de ce rapport, diminuent à mesure que e augmente; et leur lieu géométrique, toujours sensiblement rectiligne, se montre alors *descendant* vers l'axe des e, d'autant plus rapidement que ρ est moindre. Si l'on pouvait étendre pratiquement les expériences jusqu'à des valeurs de ρ plus petites que 1,

le lieu géométrique des $[\alpha]_r$ présenterait peut-être une courbure sensible dans la portion de son cours qui correspondrait aux plus grandes valeurs de e. Mais le peu de solubilité de l'acide borique dans l'eau, même sous l'influence de l'acide tartrique, empêche qu'on ne puisse réaliser physiquement des solutions où les valeurs de ρ seraient moindres que dans les dernières de notre tableau; et, jusque-là, le lieu des $[\alpha]_r$ ne s'écarte pas de la ligne droite assez évidemment, pour que l'on puisse l'en distinguer par expérience.

7. J'ai voulu annoncer d'avance ces résultats, auxquels nous allons parvenir, afin que l'on pût les rattacher tout de suite à leur ensemble, à mesure qu'ils se manifesteront dans nos calculs, remettant à chercher leur interprétation physique et chimique après que nous les aurons établis. La marche de cette application a déjà été indiquée dans les premiers paragraphes du Mémoire. Prenant pour donnée la valeur de ρ, qui se trouve propre à celle de nos dix-sept expériences que nous voudrons considérer, les formules (2) du § 1, nous détermineront d'abord les valeurs de ε, β, e, qui y correspondent, dans chacune de nos trois séries hyperboliques où l'on connaît n. Puis, avec ce β, l'équation de l'hyperbole propre à chaque série, fera connaître la valeur de $[\alpha]_r$ qui en résulte. Ces trois valeurs, réunies à celle qu'a donnée l'observation, dans l'expérience où l'on a pris ρ, fourniront, en somme, quatre $[\alpha]_r$, correspondants à des valeurs de e différentes entre elles. Il ne s'agira plus que d'examiner, par le calcul, ou par une construction graphique, ou par ces deux moyens à la fois, si ce système de variables $[\alpha]_r$, e, est représenté, avec une exactitude suffisante, par une relation rectiligne. Or, à cette occasion, il faut se rappeler que nos trois séries hyperboliques, où n est connu, sont elles-mêmes des résultats conclus individuellement de trois expériences, quoique vérifiés sur un bien plus grand nombre. De sorte que les $[\alpha]_r$ qu'on en déduit, doivent être également considérés comme passibles de petites erreurs, dont l'effet devra se répartir [illegible]lles et cha-

cune des dix-sept expériences que nous leur annexerons successivement. Ainsi, en définitive, la totalité des épreuves faites sur ces dix-sept, embrassera en somme soixante-huit expériences distinctes, sur lesquelles nous aurons essayé, et vérifié, le mode de relation rectiligne que nous voulons établir.

Première application aux expériences n° 1 *et* n° 2, 1835.

8. Je commence par l'expérience n° 1 du tableau E, p. 436, dans laquelle ρ est égal à 100. Je mets cette valeur pour ρ dans les équations (2); et, l'associant successivement à chacune des valeurs de n, données par le tableau H, page 433, j'obtiens les éléments de dosage de la solution, qui, dans chaque série, présente pour ρ la valeur requise. Avec les trois valeurs de β ainsi trouvées, je calcule, par l'hyperbole de chaque série, les valeurs de $[\alpha]_r$ qui y correspondent. Et, pour ce premier exemple, je rassemble ces résultats dans le tableau suivant, afin qu'on en voie bien tous les détails:

Tableau H. — *Première application à* $\rho = 100$.

	ε.	β.	e.	$[\alpha]_r$ conclu.
Série (1)....	0,488599	0,00488599	0,5065147	$+ 9^{\circ},75655$
Série (3)....	0,2494766	0,002494766	0,7481297	11,83465
Série (5)....	0,1663893	0,001663893	0,831947	12,73357

Pour le genre d'application que nous voulons faire, nous n'aurons besoin que des nombres contenus dans les deux dernières colonnes, qui présentent, en correspondance, les valeurs de e et de $[\alpha]_r$, calculées dans nos trois séries (1), (2), (3), d'après la valeur assignée de ρ. Par ce motif, dans les cas qui vont suivre, je me bornerai à rapporter ces seuls nombres, supposant que l'on a formé aussi, comme vérification, les valeurs des autres. De plus, à la fin du Mémoire, j'exposerai, dans une Note, le calcul complet, effectué à titre d'exemple, pour une certaine valeur choisie de ρ, ce qui

servira de type pour tous les autres cas que nous aurons à considérer.

Extrayant donc du tableau précédent, les nombres des deux dernières colonnes, je leur associe les éléments analogues tirés du tableau E, qui se rapportent aux expériences n° 1 et n° 2. Car la valeur du rapport ρ, dans cette dernière, diffère si peu de 100, que cette petite inégalité numérique ne saurait modifier sensiblement les déviations. Je range ensuite toutes ces données suivant l'ordre d'accroissement de e, ainsi que je le ferai désormais pour tous les autres exemples, sans rapporter en détail les opérations intermédiaires, que je supposerai effectuées de la même manière, et j'obtiens ainsi ce tableau final :

Tableau A. — *Mode de variation des pouvoirs rotatoires* $[\alpha]_r$ *pour* $\rho = 100$.

PROPORTION D'EAU. e.	POUVOIR ROTATOIRE. $[\alpha]_r$.	PROVENANCE des données employées.
0,5065147	+ 9°,75655	Série (1).
0,6054128	10,4918	Expérience n° 1.
0,7481297	11,83465	Série (3).
0,7743025	12,1582	Expérience n° 2.
0,8119470	12,73357	Série (5).

9. Si l'on construit graphiquement ces nombres, en prenant les e pour abscisses et les $[\alpha]_r$ pour ordonnées rectangulaires, on aperçoit tout de suite, que la marche simultanée de ces deux variables s'assimile très-évidemment à celle d'une simple droite, sans courbure sensible. Ce fait reconnu, il faut le traduire en règle numérique, pour savoir si une relation pareille reproduit effectivement nos cinq valeurs de $[\alpha]_r$, d'après celles de e qui leur correspondent ; sinon avec une rigueur complète, ce qui ne serait pas présumable, du moins entre les limites d'erreur que comportent

pour cette constante, et je prends la moyenne arithmétique de ces cinq déterminations, comme exprimant la valeur définitive qu'il convient le mieux de lui appliquer. Cette série d'opérations réalise évidemment, sur les nombres, celle que j'avais tout à l'heure supposé effectuée sur le tracé graphique ; et il faut moins de temps pour la faire par le calcul, que pour l'exposer par des paroles. Je l'ai expliquée en détail pour cette première fois, afin qu'on en comprît bien la marche. Mais désormais je me bornerai à en présenter les résultats numériques tout calculés, pour chacun des cas qui se présenteront.

10. En l'appliquant d'abord aux cinq couples de données que notre tableau fournit, pour le cas où $\rho = 100$, j'ai trouvé :

$a = +5^{\circ},05308, \quad b = +9^{\circ},14790, \quad \log b = 0,9613210,$

d'où

$$I = +83^{\circ}45'42''.$$

Avec ces constantes, on peut calculer les valeurs particulières des cinq $[\alpha]_r$, d'après les valeurs de e qui leur correspondent ; et, en comparant ces déterminations à celles que l'expérience a fournies, j'obtiens le tableau suivant :

Tableau B.

VALEURS DONNÉES de *e*.	VALEURS CORRESPONDANTES DE $[\alpha]_r$ calculées.	VALEURS CORRESPONDANTES DE $[\alpha]_r$ observées.	EXCÈS du calcul.
0,5065147	$+ 9^{\circ},68662$	$+ 9^{\circ},75655$	$- 0^{\circ},06993$
0,6054128	10,59133	10,4918	+ 0,09953
0,7481297	11,89689	11,83465	+ 0,06224
0,7743025	12,13631	12,1582	− 0,02189
0,8319470	12,66364	12,73357	− 0,06993

Il n'y a aucun des nombres, contenus dans la dernière colonne du tableau, qui ne soit de beaucoup infé[rieur aux]
erreurs occasionnelles dont les expériences sont

et j'aurais été loin de présumer que les écarts partiels dussent être si petits. Cela montre, de reste, que la forme rectiligne représente suffisamment bien ces observations ; et qu'il serait hors de possibilité de saisir une courbure appréciable, dans la portion du lieu géométrique réel qui les unit.

Ayant exposé avec tant de détail ce premier exemple, il me sera permis d'être plus bref pour ceux qui vont suivre ; et je n'aurai qu'à présenter, pour chacun d'eux, des tableaux pareils aux deux derniers A, B, que nous avons appliqués à celui-ci.

Deuxième application à l'expérience n° 3, 1835.

11. Partant de la valeur de ρ, qui est propre à cette expérience, je calcule les trois $[\alpha]_r$ hyperboliques qui en résultent ; et les réunissant à la valeur de ce même élément trouvé par l'expérience n° 3, je forme le tableau A comme il suit :

Tableau A. — *Mode de variation du pouvoir rotatoire* $[\alpha]_r$ *pour* $\rho = 22,91696$.

PROPORTION D'EAU. c.	POUVOIR ROTATOIRE. $[\alpha]_r$.	PROVENANCE des données employées.
0,4983249	+ 16°,33237	Série (1).
0,7419066	18,38854	Série (3).
0,8273164	19,35438	Série (5).
0,8279920	19,0603	Expérience n° 3.

En comparant les deux dernières lignes, on voit qu'il y a entre elles une petite discordance, de l'ordre des erreurs dont les observations sont passibles. Car l'ensemble des trois premières lignes du tableau, montre les $[\alpha]_r$ croissants [illegible] lieu que l'expérience n° 3 donne un $[\alpha]_r$ [illegible] eur de e un peu plus forte que [illegible] a différence de ces e est de

l'ordre des erreurs que le dosage peut admettre dans les évaluations les plus soigneuses; surtout, si j'ajoute que celui-ci avait été déduit d'une solution précédente par addition d'eau; et la différence $0^\circ,3$, que présentent les $[\alpha]_r$, est aussi d'un ordre de petitesse dont il serait difficile de répondre, sans prendre des soins minutieux, dont la nécessité n'avait pas été ici prévue. Acceptant donc ces anomalies comme l'effet d'erreurs fortuites, j'assujettis ces données à la relation rectiligne

$$(1) \qquad [\alpha]_r = a + be,$$

ainsi que je l'ai fait dans le premier exemple; et, en déterminant les deux constantes a, b, de la même manière, je trouve :

$$a = +11^\circ,63454, \quad b = +9^\circ,186568, \quad \log b = 0,9631113,$$
$$I = +83^\circ 47' 13''.$$

Alors, en appliquant ces valeurs de a, b, au calcul des quatre $[\alpha]_r$, d'après les e qui y correspondent, je forme le tableau d'épreuve B, tel qu'il suit :

Tableau B.

VALEURS DONNÉES de e.	VALEURS CORRESPONDANTES DE $[\alpha]_r$		EXCÈS du calcul.
	calculées.	observées.	
0,4983249	$+ 16^\circ,21199$	$+ 16^\circ,33237$	$- 0^\circ,12042$
0,7419066	18,44946	18,38854	+ 0,06092
0,8273166	19,23400	19,35438	− 0,12038
0,8279920	19,24023	19,0603	+ 0,17993

Les écarts rapportés dans la dernière colonne sont de l'ordre des erreurs dont on ne saurait répondre, dans une expérience isolée, comme le n° 3; et même, dans l'application des séries hyperboliques à des cas particuliers. Mais

la valeur trouvée ici, pour la constante b, suggère une remarque essentielle à faire.

12. Cette valeur ne diffère de celle que nous avons obtenue dans l'expérience précédente, que d'une fraction de degré physiquement inappréciable $+0,038668$, quoique a soit devenu plus que double. La quotité, et même le sens, de cette petite différence, sont affectés d'une incertitude, fondée non-seulement sur l'imperfection des expériences, mais encore sur le mode de calcul numérique qui détermine la constante b. Car cette constante s'obtient en divisant $[\alpha]_r^{(5)} - [\alpha]_r^{(1)}$ par $e^{(5)} - e^{(1)}$, quantité qui se trouve être ici une petite fraction, ayant pour valeur dans l'application actuelle $0,32899$, et dans la précédente $0,32543$. D'après ces remarques, la petite différence des valeurs de b que ces deux applications nous ont fournies, ne peut pas donner d'indices suffisamment certains, sur le sens dans lequel elle varie avec le rapport ρ; et cela est si vrai, que l'on pourrait indifféremment lui attribuer, dans les deux applications, l'une ou l'autre de ces valeurs, sans qu'il en résultât des changements physiquement sensibles dans les $[\alpha]_r$ calculés. Cela nous montre que le véritable mode de variation de la constante b ne se décèlera avec certitude, qu'en l'évaluant pour des valeurs de ρ plus différentes entre elles que les précédentes. Or, si on la détermine pour le cas idéal de $\rho = 1000$, en se fondant sur les seules données fournies par les séries hyperboliques (1), (3), (5), on trouve :

$$a = +2^\circ,69345, \quad b = +9^\circ,48754, \quad \log b = 0,9771534,$$
$$I = 83^\circ 58' 59''.$$

Ainsi, cet accroissement presque extrême du rapport $\frac{\varepsilon}{\beta}$, ou ρ, a eu deux effets bien distincts : la constante a en est résultée encore moindre que dans la première application, où l'on avait $\rho = 100$; la constante b, au contraire, a augmenté d'une quantité fort petite. Figurativement, la ligne droite qui est le lieu des $[\alpha]_r$, n'a fait presque que se trans-

porter parallèlement à elle-même, en augmentant toutefois un peu son inclinaison sur l'axe des e. Les résultats de ces premières épreuves étant considérés dans un ordre inverse, sembleraient donc annoncer, qu'en faisant procéder les valeurs de ρ, des plus grandes aux plus petites, comme elles sont rangées dans notre tableau d'expériences, la constante a se montrera progressivement croissante, et la constante b progressivement décroissante, à mesure que ρ s'affaiblira. C'est, en effet, ce qui va être prouvé par toutes les applications ultérieures que nous allons faire.

Troisième application aux expériences n°s 4, 5 *et* 6, *de* 1850.

13. Ces trois expériences ont été faites avec beaucoup de soin, dans l'intention d'augmenter les proportions de l'eau, pour la même valeur choisie de ρ, par des degrés intermédiaires entre les séries hyperboliques (1), (3), (5), qui, dans cette phase du phénomène, donnaient des valeurs de $[\alpha]_r$, à peine croissantes avec les e. Les expériences ainsi insérées, reproduisent ce fait, à travers leurs oscillations inévitables. La marche du calcul est toujours la même que précédemment.

Tableau A. — *Mode de variation du pouvoir rotatoire* $[\alpha]_r$ *pour* $\rho = 15,03881$.

PROPORTION D'EAU. e.	POUVOIR ROTATOIRE. $[\alpha]_r$.	PROVENANCE des données employées.
0,4929087	+ 21°,7768	Série (1).
0,5988764	22,2719	Expérience n° 4.
0,6927419	22,1881	Expérience n° 5.
0,7377362	22,1171	Série (3).
0,7388570	22,7140	Expérience n° 6.
0,8241993	22,8965	Série (5).

J'ai encore assujetti ces données à la relation rectiligne

(1) $$[\alpha]_r = a + be,$$

et, en déterminant les deux constantes a, b de la même manière que précédemment, j'ai trouvé :

$$a = +19^\circ{,}92381,\quad b = +3^\circ{,}37981,\quad \log b = 0{,}5288925,$$
$$I = +73^\circ 31' 4''.$$

Alors, en appliquant ces valeurs de a, b, au calcul des six $[\alpha]_r$ d'après les e qui leur correspondent, j'ai formé le tableau B qui suit :

Tableau B.

VALEURS DONNÉES de e.	VALEURS CORRESPONDANTES DE $[\alpha]_r$ calculées.	observées.	EXCÈS du calcul.
0,4929087	+ 21°,58975	+ 21°,7768	— 0°,18705
0,5988764	21,94790	22,2719	— 0,32400
0,6927419	22,70045	22,1881	+ 0,52135
0,7377362	22,41722	22,1171	+ 0,30012
0,7888570	22,59061	22,7140	— 0,12339
0,8241993	22,70945	22,8965	— 0,18705

Il n'y a aucun des écarts exprimés dans la dernière colonne, qui ne tombe dans les limites des petites erreurs, qu'il est presque impossible d'éviter occasionnellement. Les $[\alpha]_r$ déduits des observations récentes, ne se montrent, sous ce rapport, ni plus ni moins capricieux que ceux qui sont déduits des anciennes séries hyperboliques. On ne trouve là aucun indice, qui décèle une courbure physiquement appréciable, dans le lieu géométrique qui embrasse ces résultats.

14. Ici l'on voit manifestement que la constante b a continué de décroître en même temps que ρ, comme nous l'avaient annoncé les calculs précédents. La ligne droite qui comprend les $[\alpha]_r$, s'[illegible]baissée, *en di-*

rection, vers l'axe des e; et elle va intervertir le sens de son inclinaison sur cet axe dans l'application suivante, fondée uniquement sur des observations anciennes. Je me borne ici à présenter ces caractères du phénomène, sous le point de vue géométrique. Nous en chercherons plus tard l'interprétation physique, quand nous aurons achevé de les constater dans toute l'étendue de ses variations.

Quatrième application aux expériences n° 7 et n° 8, 1835.

15. Ces deux expériences avaient frappé autrefois mon attention, par la singularité qu'elles offraient d'assigner au pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$, deux valeurs à peine différentes, pour des proportions d'eau très-inégales. On va voir, qu'en cela, elles ne font que continuer la marche du phénomène, déjà indiquée par les applications précédentes. Je commence par leur adjoindre les $[\alpha]_r$ qui se concluent numériquement des trois séries hyperboliques, pour la même valeur de ρ; ce qui nous fournit le tableau A ci-dessous :

Tableau A. — *Mode de variation du pouvoir rotatoire* $[\alpha]_r$ *pour* $\rho = 10{,}20820$.

PROPORTION D'EAU. e.	POUVOIR ROTATOIRE. $[\alpha]_r$.	PROVENANCE des données employées.
0,4856428	+ 27°,4079	Série (1).
0,7320715	26,5127	Série (3).
0,7646027	27,4089	Experience n° 7.
0,8199450	26,8804	Série (5).
0,8202390	26,6703	Expérience n° 8.

Si l'on considérait ces cinq déterminations, indépendamment de tout ce qui précède et de ce qui va suivre, en les envisageant comme les résultats d'autant d'expériences isolées, on devrait y voir un état sensiblement constant du pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$. Car les petites oscillations que l'on

découvre entre ses valeurs, ne semblent offrir aucune régularité. Toutefois, en continuant d'apprécier leur marche, relativement à la droite déterminée par les seules données tirées des séries (1) et (5), comme nous l'avons jusqu'à présent pratiqué, l'ensemble des $[\alpha]_r$ se trouvera évidemment arrivé ici à une phase, où il décroît quand e augmente, contrairement à ce que nous avons trouvé jusqu'alors, pour des valeurs de ρ plus grandes. Toutes les épreuves qui vont suivre confirmeront, en effet, cette inversion de marche. Mais, actuellement, il faut seulement chercher, si les cinq déterminations consignées ici dans notre tableau, peuvent être physiquement embrassées dans une même expression linéaire

$$[\alpha]_r = a + be,$$

en ne s'en écartant que de petites quantités, qui tombent dans les limites des erreurs dont elles sont passibles, comme résultats d'expériences. Opérant donc ici comme dans les applications précédentes, j'ai trouvé :

$$a = +28^\circ{,}11940, \quad b = -1^\circ{,}57769, \quad \log b = 0{,}1980212-,$$
$$I = -57^\circ 37' 55'';$$

et, en appliquant ces valeurs de b et de a au calcul des cinq $[\alpha]_r$, d'après les e qui leur correspondent, j'ai formé le tableau qui suit :

Tableau B.

VALEURS DONNÉES de e.	VALEURS CORRESPONDANTES DE $[\alpha]_r$ calculées.	observées.	EXCÈS du calcul.
0,4856428	$+27^\circ{,}35321$	$+27^\circ{,}4079$	$-0^\circ{,}05469$
0,7320715	26,96278	26,5127	+ 0,45012
0,7646027	26,91310	27,4089	− 0,49580
0,8199460	26,82578	26,8804	− 0,05467
0,8202390	26,82532	26,6703	+ 0,15502

16. Tous les écarts partiels exprimés dans la dernière colonne tombent dans les limites d'erreur dont les déterminations expérimentales de ces résultats sont passibles, et ne présentent aucune apparence de connexité. Nous ne saurions, par conséquent, mieux faire, que de nous en tenir à l'indication que l'ensemble du tableau nous donne, et, par conséquent, d'admettre que la diminution progressible du rapport ρ nous a fait entrer ici dans la phase où la constante b devient négative, de positive qu'elle avait été jusqu'alors. C'est-à-dire que, maintenant, l'accroissement de la proportion d'eau e, affaiblit le pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$, au lieu qu'il l'augmentait précédemment. Les épreuves qui vont suivre confirmeront ce résultat, et le mettront dans une complète évidence.

Cinquième application aux expériences n° 9 *de* 1837, *et* n°s 10, 11, 12 *de* 1850.

17. Je réunis ces quatre expériences dans un même calcul, parce que l'égalité des valeurs de ρ y est aussi parfaite qu'on peut pratiquement l'obtenir, quand les solutions ne sont pas immédiatement dérivées les unes des autres par simple dilution. Ceci est le cas des trois dernières, où les valeurs de ρ sont rigoureusement égales. Je les avais préparées ainsi à dessein, pour qu'elles fussent toutes trois, autant que possible, concordantes avec la première, dans la valeur du rapport ρ; et qu'en outre, l'une d'elles lui devînt complétement identique dans tous les éléments de son dosage. On voit, qu'en effet, elles satisfont très-bien à ces conditions. Appliquant donc la même valeur de ρ à leur ensemble, j'en tire d'abord le tableau A qui suit :

Tableau A. — *Mode de variation du pouvoir rotatoire* $[\alpha]_r$ *pour* $\rho = 3,042887$.

PROPORTION D'EAU. e.	POUVOIR ROTATOIRE. $[\alpha]_r$.	PROVENANCE des données employées.
0,4382810	$+ 54^{\circ},7320$	Série (1).
0,6930590	44,8678	Série (3).
0,7509533	42,4350	Expérience n° 10.
0,7510119	41,4901	Expérience n° 9.
0,7900592	41,5770	Série (5).
0,8196511	39,4530	Expérience n° 11.
0,8849270	39,3292	Expérience n° 12.

L'ensemble de ce tableau montre évidemment que, dans la phase actuelle des valeurs de ρ, les $[\alpha]_r$ décroissent, à à mesure que e augmente. Il n'y a d'exception à cette marche que pour l'expérience n° 9, comparée au résultat de la série (5). Ceci, quand je m'en aperçus, me rendit cette ancienne expérience justement suspecte; et ce fut le motif qui me décida à en faire une nouvelle, de même dosage, qui lèverait le doute qu'elle m'inspirait. On la voit mentionnée ici sous le n° 10.

18. Il faut maintenant essayer si l'ensemble de ces valeurs peut encore être assujetti à la relation linéaire

$$[\alpha]_r = a + be,$$

sinon rigoureusement, ce qui est peu à espérer, au moins entre les limites d'erreur, dont ce genre de déterminations est passible. Pour cela, je détermine le coefficient b, en combinant par différence les deux $[\alpha]_r$ de la série (1) et de la série (5), comme je l'ai fait dans les applications précédentes. Mais, afin de connaître, par une épreuve indubitable, si les expériences de 1850 se rattachent effectivement aux anciennes, suivant cette même loi, autant qu'on peut l'exiger de résultats physiques sujets à leurs propres incertitudes, je ne les ferai entrer pour rien dans ... na-

tion de la constante a, que je calculerai par une moyenne, prise entre les $[\alpha]_r$ des seules séries hyperboliques (1), (3), (5). J'ai trouvé ainsi :

$$a = +71^\circ{,}0096, \quad b = -37^\circ{,}39573, \quad \log b = 1{,}5728219-,$$
$$I = -75^\circ\, 1'\, 44''.$$

Avant d'employer ces nombres, il est nécessaire de bien apprécier deux choses : premièrement leur degré d'exactitude propre ; secondement le degré de tolérance que nous devrons légitimement accorder aux résultats que nous en allons déduire, quand nous les comparerons aux résultats des expériences, qui sont eux-mêmes susceptibles de quelque erreur. Des discussions pareilles sont toujours indispensables, quand on veut appliquer judicieusement des expressions mathématiques, que l'on a calquées empiriquement sur la marche physique d'un phénomène naturel ; ce qui est le cas où nous nous trouvons.

19. Tous les éléments de cette discussion nous seront donnés ici, sous la forme la plus simple, par les deux expressions générales de e et de $[\alpha]_r$, que je tire des §§ 1 et 2, pages 431 et 432,

$$(2) \qquad e = \frac{n\rho}{1 + (1+n)\rho},$$

$$(4) \qquad [\alpha]_r = A + \frac{B}{1 + C + (1+n)C\rho},$$

Suivant les conventions que nous avons faites alors, ρ représente le rapport $\frac{\varepsilon}{\beta}$, n le rapport $\frac{e}{\varepsilon}$; et A, B, C sont les coefficients de nos trois séries hyperboliques, dont les valeurs sont exprimées dans le tableau H, page 433.

Lorsque la proportion β d'acide borique est très-faible, relativement à la proportion d'acide tartrique ε, ρ devient fort grand ; et sa valeur numérique peut croître ainsi, sans limite, ce qui rapproche indéfiniment $[\alpha]_r$ de la constante A. Par réciproque, ρ décroît à mesure que la proportion β d'acide borique augmente, relativement à celle de

l'acide tartrique. Mais, avec les valeurs restreintes du rapport $\frac{e}{\varepsilon}$ ou n, dans les trois séries, le décroissement numérique de ρ est bientôt arrêté pratiquement, par le peu de solubilité de l'acide borique, aux températures ordinaires où l'on opère ; et l'on étendrait déjà l'expression de $[\alpha]_r$ fort au delà de toutes les applications réellement possibles, si l'on y faisait décroître ρ jusqu'à le réduire à 1. En se bornant donc à le suivre jusqu'à ce terme d'abaissement, pour ne pas se jeter dans des spéculations inutiles, on voit que les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r$, assignés par nos trois séries, grandiront progressivement à mesure que ρ diminuera ; et, si l'on considère en particulier les séries (1) et (5), en attribuant à leurs coefficients A, B, C, ainsi qu'au nombre n, leurs valeurs propres, on trouvera facilement que la différence $[\alpha]_r^{(5)} - [\alpha]_r^{(1)}$ varie entre les limites numériques suivantes, auxquelles je joins celles de ρ et de $e^{(5)} - e^{(1)}$, qui y correspondent :

ρ.	$[\alpha]_r^{(5)} - [\alpha]_r^{(1)}$.	$e^{(5)} - e^{(1)}$.
Fort grand, illimité.	+ 3,0675	+ 0,324342
11,32413	0,0000	0,343276
1,00000	− 32,5419	0,372903

Cet examen général nous apprend d'abord, que, dans toute l'étendue des applications que nous pouvons faire, la différence $e^{(5)} - e^{(1)}$ varie entre d'étroites limites, où elle reste toujours une fraction peu différente de $\frac{1}{3}$. La différence $[\alpha]_r^{(5)} - [\alpha]_r^{(1)}$, au contraire, a des phases bien plus larges. D'abord positive, et assez faible, quand ρ est fort grand, elle décroît par degrés jusqu'à devenir nulle ; puis elle s'accroît dans le s[illegible] dre une valeur presque cent[illegible] nd on calcule,

d'après ces données, le rapport $\frac{[\alpha]_r^{(5)} - [\alpha]_r^{(1)}}{e^{(5)} - e^{(1)}}$, qui est la constante b de la relation linéaire, les petites erreurs des expériences qui ont servi à former les coefficients hyperboliques, se trouvent agrandies par la faiblesse du dénominateur, et le sont d'autant plus, que ρ est moindre. A cela il faut encore ajouter, que, dans ces dernières phases des valeurs de ρ, où nous amène déjà l'application actuelle, les $[\alpha]_r$, calculés d'après nos trois séries hyperboliques, correspondent à des valeurs de β, plus grandes que celles d'où les coefficients de ces séries, ont pu être conclus expérimentalement. Elles dépassent même beaucoup les limites de β, que le peu de solubilité de l'acide borique permettrait d'atteindre physiquement aux températures ordinaires; surtout avec la condition de n'employer que des solutions stables, comme il les faut pour pouvoir observer et mesurer les déviations. A la vérité, la précipitation par insolubilité est un phénomène qui rompt brusquement les lois physiques, au seul moment où il s'opère, sans les altérer antérieurement par une influence lointaine; mais l'obstacle matériel qu'il oppose à ce qu'on les prolonge par l'expérience, rend nécessairement moins sûrs les résultats que l'on en déduit, hors des amplitudes où l'on a pu les vérifier.

20. Je conclus légitimement de cette discussion que, dans les phases des faibles valeurs de ρ, où nous commençons à entrer par l'application actuelle, il ne faudra pas s'attendre, et il ne serait pas judicieux d'exiger, que la relation linéaire déduite des deux séries hyperboliques (1) et (5) reproduise en nombres, *rigoureusement, sans aucune erreur,* toutes les valeurs de $[\alpha]_r$, conclues des expériences étrangères, auxquelles nous voudrons l'appliquer. Car cette relation fût-elle même absolument vraie, et conforme à l'essence des phénomènes, une telle rigueur de concordance serait encore matériellement impossible, à cause des erreurs inévitables, non-seulement des observa-

tions auxquelles on voudrait la comparer, mais aussi des expériences d'où l'on a déduit les coefficients qu'on lui attribue. Alors, pour apprécier judicieusement, si elle convient, ou ne convient pas, pour représenter la succession des $[\alpha]_r$, correspondants à chacune des valeurs de ρ, auxquelles on pourra l'appliquer, il faudra examiner avec un sens pratique, la grandeur, le sens, la marche des différences par lesquelles les observations s'en écartent; et, si ces différences sont de l'ordre des erreurs que les déterminations expérimentales comportent occasionnellement, si de plus elles se montrent accidentellement variables de sens, en n'offrant aucune apparence de continuité, on devra admettre la relation ainsi éprouvée, comme offrant une représentation des faits, qui en exprime suffisamment la loi physique, dans l'étendue de leur marche, où on a pu les observer.

21. Ces principes de critique étant posés, je crois pouvoir dire aussi justifiés, je reviens à l'application que nous avions préparée dans le § 17; et, avec les constantes *a*, *b*, de la relation linéaire, § 18, je construis le tableau suivant B:

Tableau B.

VALEURS DONNÉES de *e*.	VALEURS CORRESPONDANTES DE $[\alpha]_r$		EXCÈS du calcul.
	calculées.	observées.	
0,4382810	$+ 54^{\circ},6198$	$+ 54^{\circ},7320$	$- 0^{\circ},1122$
0,6930690	45,0922	44,8678	+ 0,2244
0,7509533	42,9272	42,4350	+ 0,4942
0,7510119	42,9252	41,4901	+ 1,4271
0,7900592	41,4648	41,5770	− 0,1123
0,8196511	40,3582	39,4530	+ 0,9052
0,8849270	37,9395	39,3292	− 1,3896

Les écarts exprimés dans la dernière colonne ne manifestent aucune apparence de continuité, ni pour le sens,

ni pour la grandeur. Aucun n'excède les amplitudes des erreurs que l'on ne peut malheureusement pas éviter dans ce genre d'observation, même aujourd'hui; et l'opposition de signe que présentent les deux derniers, atteste ce fait avec trop d'évidence. Il n'y a rien là qui puisse déceler, ou faire seulement soupçonner l'existence, entre ces résultats, d'aucune relation autre que la linéaire, qui s'interpose si également à travers leurs caprices; et ce serait une tentative très-maladroite, au point de vue physique, que de vouloir altérer cette simplicité par des jeux de nombres.

Sixième application aux expériences n° 13 et n° 14, 1850.

22. Dans ces deux expériences faites sur une valeur de ρ moindre que les précédentes, je me suis proposé de porter l'addition de l'eau aussi loin qu'on le pourrait faire, sans trop affaiblir la déviation observable α_r, de laquelle on conclut le pouvoir rotatoire absolu. On peut voir, par le tableau E, page 436, qu'en effet, dans l'expérience n° 14, où la proportion d'eau a été la plus forte, la valeur de $[\alpha]_r$, évaluée pour 100 millimètres, est égale à celle de α_r, multipliée par 2,41667 ou $\frac{29}{12}$. Conséquemment, toutes les erreurs de l'observation, ainsi que du dosage, entrent dans $[\alpha]_r$, agrandies suivant le même rapport. De sorte que si, par exemple, en mesurant α_r, on s'était trompé de $\frac{1}{2}$ degré, quantité dont on peut difficilement répondre, $[\alpha]_r$ en résulterait fautif de $2^\circ\frac{1}{5}$, dans le même sens. On remédierait à cette cause d'incertitude, en allongeant proportionnellement les tubes à travers lesquels on observe les déviations. Mais je ne me trouvais pas avoir, en ce moment, d'appareil disposé pour les recevoir; et je manquais de local où je pusse en établir. Je souhaite que d'autres physiciens aient ces avantages. Car l'agrandissement de la proportion d'eau, ne donnant pas lieu aux inconvénients qui résultent de l'insolubilité, les phénomènes peuvent être suivis dans ce sens

aussi loin qu'on le désire, en maintenant aux observations un même degré de certitude, si la longueur des tubes est rendue progressivement plus grande; et l'on arriverait ainsi jusqu'au développement manifeste des lois physiques, dont je n'ai pu apercevoir que le commencement. Ces restrictions étant posées, je procède à la formation des deux tableaux, A, B, comme précédemment.

Tableau A. — *Mode de variation du pouvoir rotatoire* $[\alpha]_r$ *pour* $\rho = 2,476026$.

PROPORTION D'EAU. e.	POUVOIR ROTATOIRE. $[\alpha]_r$.	PROVENANCE des données employées.
0,4247694	$+60^\circ,4413$	Série (1).
0,6812200	48,1774	Série (3).
0,7807775	43,9390	Série (5).
0,7995646	42,9028	Expérience n° 13.
0,8917216	37,4133	Expérience n° 14.

23. J'applique encore à ces données l'expression commune

$$[\alpha]_r = a + be,$$

dans laquelle je détermine la constante b par les données déduites des séries hyperboliques (1) et (5), comme je l'ai fait précédemment. Mais, à cause du degré de précision relativement moindre, que comporte le dernier $[\alpha]_r$, je ne le fais pas concourir avec les quatre autres à la détermination de a, ce qui le laisse complétement en dehors des conditions fournies par leur ensemble. J'ai trouvé ainsi

$$a = +79^\circ,99547, \quad b = -46,35372, \quad \log b = 1,666084$$
$$I = -77^\circ 49' 34''.$$

Et en appliquant ces valeurs au calcul des cinq $[\alpha]_r$, d'après les valeurs de e qui leur correspondent, j'ai formé le tableau B, qui suit :

Tableau B.

VALEURS DONNÉES de e.	VALEURS CORRESPONDANTES DE $[\alpha]_r$ calculées.	observées.	EXCÈS du calcul.
0,4247694	+ 60°,3058	+ 60°,4413	− 0°,1355
0,6812200	48,4185	48,1774	+ 0,2411
0,7807775	43,8035	43,9390	− 0,1355
0,7995646	42,9327	42,9028	+ 0,0299
0,89172 6	38,6609	37,4133	+ 1,2376

Dans les quatre premières lignes l'accord est aussi juste qu'on puisse le désirer. Dans la dernière, l'écart correspond à une erreur de $\frac{1}{2}$ degré, sur la mesure de α_r. Il reste donc douteux si cette erreur existe, ou si le lieu géométrique des $[\alpha]_r$, manifesterait déjà une courbure appréciable, quand la proportion d'eau est accrue au point où elle l'est ici. Mais, si l'on considère que le signe de ce dernier écart est opposé à celui qu'avait l'écart de même rang, dans l'application précédente, on sera bien légitimement porté à y voir une imperfection occasionnelle de l'observation, plutôt qu'une déviation de la loi linéaire, que tout l'ensemble de ces applications atteste si évidemment.

Septième application aux expériences n° 15 et n° 16, de 1850.

24. J'ai fait ces deux expériences pour qu'elles servissent de vérification à l'expérience n° 17, laquelle, étant d'une date ancienne, et l'une des premières que j'eusse tentées, ne m'aurait pas offert, à elle seule, assez de sécurité, pour pouvoir constater si, dans ces dernières valeurs réalisables du rapport ρ, le lieu géométrique des $[\alpha]_r$, présentait ou ne présentait pas une courbure sensible. Prenant donc ce[illegible] ci à part, je forme les tableaux A et B qui les concer[illegible] comme je l'ai fait pour toutes les autres.

Tableau A. — *Mode de variation du pouvoir rotatoire* $[\alpha]_r$ *pour* $\rho = 2{,}034911$.

PROPORTION D'EAU. e.	POUVOIR ROTATOIRE. $[\alpha]_r$.	PROVENANCE des données employées.
0,41005962	+ 65°,9288	Série (1).
0,66794030	51,2169	Série (3).
0,77024772	46,0390	Série (5).
0,8066510	43,1523	Expérience n° 15.
0,87692 4	40,1890	Expérience n° 16.

J'applique encore à ces données, l'expression commune,

$$[\alpha]_r = a + be,$$

dans laquelle je détermine la constante b par les données déduites des séries hyperboliques (1) et (5), comme je l'ai fait précédemment. Mais, en outre, pour laisser à la loi que nous voulons éprouver, toutes les chances possibles de manifester les écarts réels qu'elle comporterait, je détermine aussi la constante a, par les seuls $[\alpha]_r$ que ces deux mêmes séries fournissent, laissant les trois autres en dehors comme éléments de vérification. Je trouve ainsi :

$$a = +88°{,}5661, \quad b = -55°{,}2123, \quad \log b = 1{,}7420356 -,$$
$$I = -79°44'2'',$$

et, en appliquant ces valeurs au calcul des cinq $[\alpha]_r$, j'obtiens le tableau B qui suit :

Tableau B.

VALEURS DONNÉES de e.	VALEURS CORRESPONDANTES DE $[\alpha]_r$ calculées.	VALEURS CORRESPONDANTES DE $[\alpha]_r$ observées.	EXCÈS du calcul.
0,41005962	+ 65°,9258	+ 65°,9258	0°,0000
[illegible]	51,6876	51,2169	+ 0,4707
[illegible]	[illegible]	46,0390	0,0000
[illegible]	[illegible]	43,1523	+ 0,8668
[illegible]	[illegible]	40,1890	— 0,0399

25. Ici encore, les écarts partiels exprimés dans la dernière colonne, tombent dans les limites des erreurs dont les expériences sont passibles ; et leur marche n'offre aucune apparence de continuité. Mais, pour en bien apprécier le peu d'importance physique, il faut prendre en considération la nature des opérations numériques d'où on les infère. En premier lieu, la valeur que nous attribuons à la constante b, est donnée par l'équation de condition

$$19^\circ{,}8868 = -b.0{,}3601881.$$

D'après cela, chaque unité d'erreur qui existerait dans le premier membre, se trouverait presque triplée dans b, et par suite dans a; résultat d'autant plus à craindre que les deux $[\alpha]_r$ hyperboliques pris pour données, dépassent considérablement, le premier surtout, les amplitudes de valeurs dans lesquelles les deux séries ont pu être établies, et suivies par expérience. A cela il faut ajouter, que le dernier $[\alpha]_r$, qui s'accorde si bien avec la loi rectiligne, est déduit d'un α_r observé, dont la valeur n'était que $18^\circ,10$, c'est-à-dire plus que moitié moindre que lui ; ce qui rend la petitesse de son écart encore plus remarquable. Il n'y a rien dans ces résultats qui puisse déceler, ni même faire soupçonner, dans la marche des $[\alpha]_r$, une tendance quelconque à se dévier de la loi rectiligne ; et elle est la seule que l'on puisse légitimement en inférer.

Huitième application à l'expérience n° 17, 1835.

26. Cette expérience, l'une des premières que j'aie faites, présentait aussi la plus forte proportion d'acide borique, que j'eusse tenté d'associer à l'acide tartrique ; et les difficultés que j'y rencontrai pour obtenir une liquéfaction complète, ainsi qu'une solution stable, m'avaient décidé à éviter depuis ces conditions défavorables. Quoiqu'une telle réunion de circonstances dût me la rendre justement suspecte, j'ai pensé qu'il ne serait que plus à propos de la prendre ici pour dernier exemple, afin de voir jusqu'à quel

point la relation rectiligne que je voulais éprouver se trouverait en défaut, dans une comparaison que l'on pouvait regarder comme si chanceuse.

En conséquence, l'ayant traitée à part, comme toutes les autres, j'ai formé d'abord le tableau A, pour la valeur de ρ qui lui est propre, et je le mets ici sous les yeux du lecteur.

Tableau A. — *Mode de variation du pouvoir rotatoire* $[\alpha]_r$ *pour* $\rho = 1{,}99772$.

PROPORTION D'EAU. e.	POUVOIR ROTATOIRE. $[\alpha]_r$.	PROVENANCE des données employées.
0,4085605	$+ 66^{\circ},4449$	Série (1).
0,6665810	51,4952	Série (3).
0,7691620	46,2271	Série (5).
0,8491220	43,5661	Expérience n° 17.

J'essaye encore sur ces données l'équation linéaire

$$[\alpha]_r = a + be,$$

et, en déterminant les constantes a, b, par les seules données tirées des séries hyperboliques (1) et (5), comme je l'ai fait dans l'application précédente, j'obtiens :

$$a = + 89^{\circ},3540, \quad b = - 56^{\circ},06999, \quad \log b = 1{,}7487305 -,$$
$$I = - 79^{\circ}53'16''.$$

J'applique alors ces valeurs au calcul des quatre $[\alpha]_r$, ce qui forme le tableau B, qui suit :

Tableau B.

VALEURS DONNÉES de e.	VALEURS CORRESPONDANTES DE $[\alpha]_r$		EXCÈS du calcul.
	calculées.	observées.	
0,4085605	$+ 66^{\circ},4449$	$+ 66^{\circ},4449$	$0^{\circ},0000$
0,6665810	51,9788	51,4952	+ 0,4836
0,7691620	46,2271	46,2271	0,0000
0,8491220	41,7437	43,5661	— 1,8224

27. Dans cette dernière application, comme dans la précédente, les données tirées des séries hyperboliques, sont prises sur des portions des hyperboles situées bien par delà les points, où ces courbes ont pu être suivies par des expériences effectives. En outre, le pouvoir rotatoire 43°,5661, fourni par l'expérience n° 17 qu'on leur associe, est conclu d'une déviation observée α_r, qui était seulement 23°,9833, comme on le voit dans le tableau E, page 436. De sorte que toutes les erreurs qui ont pu provenir de l'observation et du dosage, s'y trouvent agrandies dans le rapport de 1 à 1,8165, c'est-à-dire qu'elles s'y montrent presque doublées. Ainsi, l'écart de la loi rectiligne —1°,8224, que nous présente la dernière ligne du tableau, et qui est le plus grand de tous ceux que nous ayons jusqu'ici rencontrés, cet écart, dis-je, correspondrait à une simple erreur de — 1°, dans l'observation de la déviation α_r, même en supposant que toutes les autres déterminations qu'on lui compare fussent absolument parfaites. Ce résultat si peu fautif, d'une épreuve qui se présentait comme si douteuse, me semble offrir une confirmation frappante de la loi physique, dont tant de circonstances défavorables ne l'ont qu'à peine écarté.

Résumé.

28. Si l'on veut considérer le grand nombre et la diversité des éléments physiques, qui entrent, comme données expérimentales, dans chacune des applications que je viens d'exposer; si l'on considère les difficultés pratiques de leurs déterminations individuelles, qui exigent des pesées, des dosages, des mesures optiques de déviations, nécessairement passibles de petites erreurs; si, après tout cela, on voit un mode de calcul uniforme tirer de ces prémisses des résultats observables, répartis dans toutes les phases que peut parcourir l'expérience, et offrant toujours un degré de précision du même ordre que celui qu'elle pouvait atteindre; on devra, je crois, reconnaître que le procédé mathé-

matique, qui conduit à des nombres aussi constamment fidèles, exprime la loi sensible des phénomènes, entre les limites d'amplitude physique où l'on peut les réaliser. Cette conséquence deviendra surtout légitime, lorsque la loi, manifestée par tant d'épreuves, se trouvera être précisément celle que l'on sait être la plus habituelle à ce genre de faits, dans les conditions où l'on s'est placé pour en diriger logiquement l'analyse. Aucune de ces garanties ne manque à l'étude que nous venons d'effectuer.

29. Admettant donc, que la méthode générale d'investigation exposée dans les premières pages de ce Mémoire, § 4, paraisse suffisamment vérifiée par ce qui précède, au moins quant à son application expérimentale aux solutions tartroboriques, je résumerai, pour ce cas spécial, les résultats qu'elle nous a offerts.

Soient ε, β, e les trois éléments de dosage d'une solution pareille, exprimés numériquement, pour chaque unité de poids. Formez, d'après ces nombres, le rapport $\frac{\varepsilon}{\beta}$ ou ρ; puis, par les formules du § 1, cherchez les éléments analogues des solutions qui ont le même ρ, dans les trois séries hyperboliques anciennes, que nous avons appelées (1), (3), (5); de là, déduisez, pour chacune d'elles, la valeur correspondante du pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$, par sa loi propre. Prenant alors une expression générale, de forme linéaire,

$$[\alpha]_r = a + be,$$

déterminez les deux constantes a, b, par la condition de reproduire $[\alpha]_r^{(1)}$ d'après $e^{(1)}$, et $[\alpha]_r^{(5)}$ d'après $e^{(5)}$; vous trouverez que ces mêmes constantes reproduisent aussi $[\alpha]_r^{(3)}$, d'après $e^{(3)}$, sans plus d'erreur que les trois séries elles-mêmes n'en comportent. Cette vérification faite, la même droite vous donnera également votre $[\alpha]_r$ inconnu, d'après la valeur assignée de e qui y correspond. Si vous le comparez à l'expérience, vous trouverez qu'il s'y accorde entre des

amplitudes d'écarts occasionnelles, fort petites ; telles que les observations les plus soignées pourraient vous en présenter.

30. En effectuant cette application pour des valeurs de ρ d'abord très-grandes, puis graduellement de plus en plus petites, jusqu'au dernier terme d'affaiblissement où l'on puisse le suivre par l'expérience, le lieu rectiligne des $[\alpha]_r$ leur assigne des valeurs qui croissent d'abord avec les e. A mesure que ρ s'affaiblit, la droite qui les contient se rapproche progressivement de l'axe des e; puis lui devient parallèle quand ρ est à peu près $11\frac{1}{3}$. Alors la constante b est nulle. Ainsi, pour cette valeur de ρ, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$ reste sensiblement constant, quel que soit e; ce qui s'observe alors, dans toute l'étendue des changements que l'on peut physiquement donner à cette variable. Si l'on continue à faire décroître ρ au-dessous de ce terme, la constante b devient négative, de positive qu'elle était auparavant. Le lieu rectiligne des $[\alpha]_r$ devient de nouveau oblique à l'axe des e; mais le sens de son inclinaison est opposé à ce qu'il était d'abord ; et, depuis lors, jusqu'aux plus faibles valeurs réalisables de ρ, les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r$ décroissent toujours, quand e augmente.

31. Voilà les lois numériques et géométriques du phénomène, telles que l'expérience nous les a données. Il faut maintenant les traduire en lois physiques ; et voir ce qu'elles nous apprennent sur le mécanisme complexe, par lequel les variations qu'elles représentent sont opérées.

Pour cela, il faut se rappeler que l'acide tartrique, dissous dans l'eau pure, se combine avec elle en un système moléculaire nouveau, où son pouvoir rotatoire propre se trouve accru, d'autant plus que la proportion relative de l'eau est plus abondante. Un effet analogue se produit encore, lorsque l'acide tartrique est mis en contact intime avec l'acide borique, par la fusion, sans l'intermédiaire de l'eau. Seulement, l'accroissement de son pouvoir rotatoire propre est alors beaucoup plus considérable, à égalité de masses relatives.

Au reste, sauf la différence d'intensité, dans ces deux cas de combinaisons binaires, la loi de cet accroissement est pareille; et, dans toutes les phases où l'on peut le suivre, on le trouve toujours directement proportionnel à la quantité de la masse inactive, avec laquelle l'acide tartrique est combiné. Mais, quand les deux corps inactifs, l'acide borique et l'eau, se trouvent à la fois en sa présence, comme dans les cas que nous venons ici d'étudier, une nouvelle circonstance intervient, qui rend l'effet résultant plus complexe. Car, à la vérité, chacun d'eux, par son action individuelle, tend encore à exalter le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique, en se combinant avec lui. Mais l'eau, qui exerce sur les deux acides une action dissolvante inégale, rend cette combinaison actuelle moins intime, et optiquement moins active, qu'elle ne le serait sans sa présence; tandis qu'en même temps, sa propre combinaison avec l'acide tartrique, accroît directement le pouvoir rotatoire, qu'elle affaiblit indirectement. De là, deux influences contraires, qui interviennent toujours simultanément dans la formation du pouvoir rotatoire résultant qu'on observe; et leur prédominance alternative, amène toutes les variétés de phases que l'expérience accuse. Pour s'en convaincre, il ne faut que les reprendre sous ce point de vue, dans le même ordre qu'elles ont suivi lorsqu'elles se sont manifestées.

32. Supposons d'abord la masse de l'acide tartrique très-considérable, relativement à celle de l'acide borique, auquel cas le rapport $\frac{\varepsilon}{\beta}$ ou ρ, sera fort grand. Alors les particules de l'acide borique adhéreront à l'acide tartrique, d'autant plus fortement qu'elles en seront sollicitées par des attractions plus nombreuses, exercées à de moindres distances. L'intervention de l'eau sera donc d'autant moins efficace pour les désunir; et l'affaiblissement qu'elle produira dans le pouvoir rotatoire résultant, par son action divellente, pourra ne pas égaler l'accroissement que sa combinaison propre y apportera. Tant qu'il [illegible] si,

le pouvoir rotatoire résultant augmentera, par l'addition de l'eau. Mais, pour des proportions égales d'eau, ajoutées au système binaire primitif, cette augmentation devra s'affaiblir à mesure que l'acide borique deviendra relativement plus abondant, parce que la masse de l'acide tartrique qui lui est associé, le retiendra avec moins de force. Tout cela est exactement conforme à ce que l'expérience nous montre. En poursuivant cette vue, on conçoit, que, si l'on continue à faire croître graduellement la masse relative de l'acide borique, il arrivera un terme, où l'action divellente de l'eau affaiblira le pouvoir rotatoire de la combinaison tartroborique, autant que sa combinaison propre avec l'acide tartrique, l'augmentera. Ainsi, à ce point d'équilibre, le pouvoir rotatoire résultant paraîtra rester le même, pour toutes les proportions d'eau ; du moins, tant que les effets qui se combattent, ne sortiront pas des limites d'amplitude, où leurs expressions suivent des formes linéaires. C'est encore ce que le progrès des expériences nous a présenté. Ce pas franchi, si la proportion relative de l'acide borique continue de croître, l'action divellente de l'eau affaiblira le pouvoir rotatoire résultant, plus que l'effet de sa combinaison propre avec l'acide tartrique ne l'augmentera ; et alors il devra diminuer, à mesure que l'eau augmente. C'est ce qui arrive encore; et le progrès de cette diminution se montre d'autant plus rapide, que la proportion relative d'acide borique devient plus grande. Telle est l'interprétation, je dirais plus volontiers la traduction mécanique, de tous les résultats, que les nombres déduits de nos expériences nous avaient fournis.

33. Il aurait été facile, de transformer dans une expression algébrique générale, le procédé de calcul numérique par lequel nous sommes parvenus à déterminer le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique, dans une solution tartroborique de dosage quelconque, en le déduisant des séries hyperboliques où la loi indéfinie de ses variations se trouve assignée, lorsque sa masse est à celle de l'eau en rapport constant, la

proportion d'acide borique étant seule variable. Mais je n'ai pas voulu effectuer cette transformation mathématique, par deux motifs. D'abord elle aurait été pratiquement inutile, et même désavantageuse; car l'expression algébrique du pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$, à laquelle on parvient, serait d'une application beaucoup moins simple, que le calcul numérique direct. En outre, le lieu général des $[\alpha]_r$ ainsi obtenu, quoique devant, sans doute, coïncider très-approximativement avec leur lieu réel, si on le restreint aux amplitudes de variation réalisées par l'expérience, s'en écarterait probablement beaucoup, dans sa forme et ses caractères, si l'on voulait l'étendre hors de ces limites; de sorte qu'il n'en donnerait qu'une fausse idée. Notre calcul numérique, au contraire, repose sur un principe physique de relation, que l'expérience nous montre être toujours réalisé, dans les combinaisons binaires, d'un corps doué de pouvoir rotatoire avec un corps qui en est dépourvu; et tout l'artifice de son application aux systèmes ternaires, n'a consisté, qu'à décomposer l'ensemble de leurs effets complexes en portions séparées, qui fussent isolément réductibles à ce cas simple. Alors l'empirisme de cette généralisation, porte uniquement sur les expressions approximatives par lesquelles les effets des combinaisons binaires sont représentés.

34. Dans ce Mémoire, comme dans les précédents, toutes les mesures de déviation α_r ont été faites sur un faisceau très-mince de lumière blanche des nuées, polarisé par la réflexion spéculaire, puis introduit dans un cabinet obscur, où on l'analyse, en l'observant à l'œil nu, à travers un verre rouge, dont l'indice de transmission moyen a été rapporté expérimentalement aux raies de Fraunhofer. Lorsque ce faisceau a été dévié de son plan de polarisation primitif, par l'interposition normale d'un milieu à faces parallèles, doué de pouvoir rotatoire, le sens de sa polarisation actuelle se détermine, par une moyenne entre les limites de disparition et de réapparition, où l'on perd et l'on revoit son image extraordinaire, quand on l'analyse avec un prisme biréfrin-

gent achromatisé. Ce procédé est d'une délicatesse excessive. Pour en donner l'idée, il me suffira de dire que, hors les cas où le ciel est exceptionnellement sombre, l'amplitude de ces écarts partiels est quelquefois restreinte à $\pm 1^{\circ}$, et s'étend rarement à $\pm 5^{\circ}$; de sorte que l'image extraordinaire devient alors perceptible lorsqu'elle contient seulement un peu plus que 0,0023, ou un peu moins que 0,0076, du rouge total transmis. Deux ou trois séries alternées, comprenant chacune dix observations, doivent donc assigner la direction moyenne du nouveau plan de polarisation, avec une grande probabilité d'exactitude. Tout appareil optique, introduit entre le prisme biréfringent et l'œil, m'a paru diminuer la précision au lieu de l'accroître; et les compensateurs de cristal de roche par lesquels on a voulu remplacer le mouvement de rotation du prisme, sont des intermédiaires inutiles, qui exposent à de graves erreurs. La seule préparation que demande l'observation immédiate, c'est de déterminer toujours exactement le zéro vrai de la division circulaire, soit par quelques mesures alternatives de limites, soit par une plaque sensible, à deux rotations. Il faut, en outre, avoir soin de ne pas faire d'observations, dans les moments où le soleil éclairerait directement la glace réfléchissante. Car alors une portion de sa lumière incidente l'imprègne, la pénètre, et en ressort polarisée rectangulairement au plan d'incidence, ce qui altère la pureté de la polarisation spéculaire. Un effet analogue se produit sur les faces antérieure et postérieure des canons de spath d'Islande, lorsqu'on les fait traverser par un trait de lumière solaire direct, quelque peu intense; et cet artifice, que j'avais essayé il y a longtemps, croyant en obtenir une polarisation plus parfaite que ne la donne la réflexion spéculaire, a trompé ainsi les espérances que j'en avais conçues. Je m'en suis donc tenu à mes anciens procédés, où la sensibilité de l'œil est exaltée par son séjour dans la chambre obscure. Mais toute leur délicatesse est attachée à cette condition.

NOTE ADDITIONNELLE A LA PAGE 440.

---

nple du calcul numérique des valeurs de $[\alpha]_r$ *par les séries hyperboliques* (1), (3), (5), *pour une valeur donnée de* $\frac{\varepsilon}{\beta}$ *ou* ρ.

rappelle d'abord les expressions générales de $[\alpha]_r$**, qui se tirent de ces séries, ıd la valeur de** β **est donnée :**

Série (1), $\frac{e}{\varepsilon}$ ou $n = 1,036666$ $\qquad [\alpha]_r = 7^\circ,2661 + \dfrac{143^\circ,4469\,\beta}{\beta + 0,2809324}$.

Série (3), $\frac{e}{\varepsilon}$ ou $n = 3$ $\qquad [\alpha]_r = 9^\circ,5830 + \dfrac{70^\circ,3200\,\beta}{\beta + 0,07538665}$.

Série (5), $\frac{e}{\varepsilon}$ ou $n = 5$ $\qquad [\alpha]_r = 10^\circ,33362 + \dfrac{51^\circ,88556\,\beta}{\beta + 0,03430855 3}$.

ıs expressions ont été comparées à de nombreuses expériences, comme on peut le au tome XI de ces *Annales*, 3e série, dans les tableaux qui y sont annexés, page 112. ı chacune n'a été déduite que de trois déterminations expérimentales seulement. ıorte qu'il ne faut pas les considérer comme absolument rigoureuses, mais comme t approximatives, et passibles de petites erreurs dont leurs éléments déterminatifs ·aient être affectés.

'ication au cas de la page 461, où l'on donne $\rho = \frac{\varepsilon}{\beta} = 2,034911$; $\log \rho = 0,3085457$.

e (1),
$\log n^{(1)} = 0,0156391$
$\log \rho = 0,3085457$
$\log n^{(1)}\rho = 0,3241848$
$n^{(1)}\rho = 2,1095256$
$1 + (\rho) = 3,034911$
$1 + (1 + n^{(1)})\rho = 5,144437$

$\beta^{(1)} = 0,19438475$
const. $= 0,2809324$
dénom. $= 0,47531715$

$\log \beta^{(1)} = \bar{1},2886622$
log const. $= \bar{2},1566912$
log num. $= 1,4453534$
log dén. $= \bar{1},6769836$
$1,7683698$

partie hyp. $= 58^\circ,6637$
const. $= 7,2621$
$[\alpha]_r = 65^\circ,9258$

$\log = 0,7113378$ $\qquad \beta^{(1)} = 0,19438475$
$\log \beta^{(1)} = \bar{1},2886622$
$\log \rho = 0,3085457$
$\log \varepsilon = \bar{1},5972079$ $\qquad \varepsilon^{v1} = 0,39555591$
$\log n^{(1)} = 0,0156391$
$\log e^{(1)} = \bar{1},6128470$ $\qquad e^{(1)} = 0,41005962$

1,00000028 Ce qui excède l'unité, pro-
ı des erreurs des parties proportionnelles.

Série (3),

$$\rho = 2,034911$$
$$n^{(3)} = 3$$
$$n^{(3)}\rho = 6,104733$$
$$1 + (\rho) = 3,034911$$
$$1 + (1 + n^{(3)})\rho = 9,139644$$
$$\log = 0,9609293$$
$$\log \beta^{(3)} = \bar{1},0390707$$
$$\log \rho = 0,3085457$$
$$\log \varepsilon^{(3)} = \bar{1},3476164$$
$$\log n^{(3)} = 0,4771213$$
$$\log e^{(3)} = \bar{1},8247377$$

$$\beta = 0,10941345$$
$$\text{const.} = 0,07538665$$
$$\text{dénom.} = 0,18480010$$

$$\beta^{(3)} = 0,10941345$$
$$\varepsilon^{(3)} = 0,22264680$$
$$e^{(3)} = 0,66704030$$
$$1,00000055$$

$$\log \beta^{(3)} = \bar{1},03907[illegible]$$
$$\log \text{const.} = \bar{1},84707[illegible]$$
$$\log \text{num.} = 0,8861[illegible]$$
$$\log \text{dén.} = \bar{1},2667[illegible]$$
$$1,60940[illegible]$$
$$\text{partie hyp.} = 41^{\circ},63[illegible]$$
$$\text{const.} = 9,583[illegible]$$
$$[\alpha]_r^{(3)} = 51^{\circ},216[illegible]$$

Série (5),

$$\rho = 2,034911$$
$$n^{(5)} = 5$$
$$n^{(5)} = 10,174555$$
$$1 + (\rho) = 3,034911$$
$$1 + (1 + n^{(5)})\rho = 13,209466$$
$$\log = 1,1208852$$
$$\log \beta^{(5)} = \bar{2},8791148$$
$$\log \rho = 0,3085457$$
$$\log \varepsilon^{(5)} = \bar{1},1876605$$
$$\log n^{(5)} = 0,6989700$$
$$\log e^{(5)} = \bar{1},8866305$$

$$\beta^{(5)} = 0,07570330$$
$$\text{const.} = 0,03430553$$
$$\text{dénom.} = 0,11000883$$

$$\beta^{(5)} = 0,07570330$$
$$\varepsilon^{(5)} = 0,15404957$$
$$e^{(5)} = 0,77024772$$
$$1,00000059$$

$$\log \beta^{(5)} = \bar{2},87911[illegible]$$
$$\log \text{const.} = \bar{1},71504[illegible]$$
$$\log \text{num.} = 0,59416[illegible]$$
$$\log \text{dén.} = \bar{1},04142[illegible]$$
$$1,55276[illegible]$$
$$\text{partie hyp.} = 35^{\circ},705[illegible]$$
$$\text{const.} = 10,3336$$
$$[\alpha]_r^{(5)} = 46^{\circ},039[illegible]$$

RECHERCHES SUR LA QUANTITÉ D'AMMONIAQUE CONTENUE DANS L'URINE ;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Dans mes recherches sur la constitution de l'urine des herbivores, j'avais été frappé de ce fait, qu'en versant une dissolution de potasse dans de l'urine fraîche du porc, du cheval, de la vache, il n'y avait pas un dégagement perceptible d'ammoniaque (1). Au reste, comme ces urines

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, page 97.

sont alcalines, par la raison qu'elles renferment du bicarbonate de potasse, l'ammoniaque s'y trouverait nécessairement à l'état de carbonate. Or l'urine des herbivores récemment rendue, et alors même qu'elle est encore chaude, possède bien une odeur particulière, quelquefois aromatique, mais dans laquelle on ne perçoit rien qui décèle l'ammoniaque; et il est si vraisemblable qu'elle ne contient que très-peu ou point de cet alcali, qu'il suffit d'y ajouter quelques gouttes d'une solution d'un sel fixe de cette base, d'oxalate par exemple, pour qu'aussitôt il s'y manifeste l'odeur pénétrante et les réactions propres à l'alcali volatil.

Dans les circonstances normales, l'urine de l'homme est acide comme celle des carnivores; mais l'acidité n'est point un indice de l'absence des sels ammoniacaux. En effet, ces sels ont été reconnus dans la plupart des urines acides examinées, sans que toutefois on les ait dosés avec quelque précision; le plus souvent même les analystes se sont bornés à les indiquer.

La constatation de l'ammoniaque dans l'urine fraîche, avant qu'on puisse soupçonner la moindre altération, n'est pas dénuée d'intérêt; car, en supposant la présence constante de cet alcali, on sera conduit à rechercher si elle est due à une sécrétion analogue à celle de l'urée, des acides urique ou hyppurique, ou bien si elle résulte simplement de ce que l'ammoniaque serait éliminée par les voies urinaires, après avoir été ingérée dans l'organisme avec les aliments qui ne sont peut-être jamais exempts de toute trace de sels ammoniacaux.

Dans le travail que j'ai rappelé, j'avais seulement acquis la certitude que le carbonate d'ammoniaque ne se rencontrait pas en quantité notable dans les urines soumises à mon examen; mais de nouvelles recherches devenaient indispensables pour être à même de prononcer, soit sur son absence, soit sur sa proportion, pour quelque minime qu'elle fût. Ces recherches font le sujet de ce Mémoire.

Le dosage de l'ammoniaque appartenant aux sels de l'u-

rine n'est pas sans difficultés. La raison en est que la décomposition de ces sels ne pouvant avoir lieu sans l'intervention d'un alcali énergique, on est exposé à réagir sur l'urée qui, par l'extrême mobilité de ses éléments, est transformée, avec une grande facilité, en ammoniaque; de sorte qu'il pourrait arriver que l'ammoniaque mise en évidence ne fût, après tout, qu'un produit de la réaction, et nullement un des principes constituants de l'urine sur laquelle on aurait opéré.

La difficulté n'est pas aplanie alors même qu'il s'agit de l'urine des herbivores. Le bicarbonate de potasse qu'elle contient dispenserait, à la vérité, de faire intervenir un alcali; et il est certain qu'à la température de 40 degrés, celle de son émission, ce bi-sel n'exerce aucune action sur l'urée, puisque, par le fait, elle ne renferme que des traces douteuses d'ammoniaque. Mais en faisant bouillir, pour expulser et doser ces traces de carbonate ammoniacal, le bicarbonate de potasse abandonnera une partie de son acide carbonique, et, en devenant carbonate, il pourra acquérir une alcalinité assez intense pour opérer, à l'aide de la chaleur, la décomposition, au moins partielle, de l'urée avec laquelle il sera en contact.

Cette crainte paraît d'autant mieux fondée, qu'on admet que l'urée se transforme très-promptement en carbonate d'ammoniaque, non-seulement sous l'influence des agents alcalins, mais encore par la seule action de l'eau bouillante. Ainsi, on assure que l'urée, dissoute dans beaucoup d'eau, est décomposée en partie pendant l'ébullition de la dissolution. Il est vrai que, d'un autre côté, et par une sorte de contradiction, on affirme que la décomposition n'a plus lieu, si c'est une dissolution concentrée que l'on fait bouillir. Enfin, on établit qu'à 120 degrés l'urée entre en fusion sans être décomposée (1).

Il est permis cependant de douter de l'exactitude de ces

(1) Berzelius, tome VII, page 374, traduction.

assertions quand on sait que, pour transformer complétement l'urée dissoute dans l'eau, il faut, après l'avoir enfermée dans un tube de verre scellé à la lampe, porter la dissolution à la température de 140 degrés; c'est même sur ce fait, bien constaté, que M. Bunsen a fondé la seule méthode satisfaisante que nous possédions aujourd'hui pour doser cette substance dans les urines.

Avant de procéder à la recherche spéciale que j'avais en vue, j'ai dû, naturellement, étudier avec soin l'action des alcalis sur l'urée; et j'ai commencé par vérifier si réellement cette substance, quand elle entre dans une dissolution étendue, est aussi facilement détruite que l'assurent certains auteurs.

Dans un ballon A, *Pl. I, fig.* 1, communiquant avec une éprouvette B, plongée dans un vase faisant office de réfrigérant, on a introduit une dissolution formée de 1 gramme d'urée et de 100 grammes d'eau. L'éprouvette B contenait 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à un titre tel, qu'ils saturaient $0^{gr},2125$ d'ammoniaque, ou bien 34 centimètres cubes d'une dissolution de saccharate de chaux. Dans le tube de communication C, était engagé un papier de tournesol rougi, accusant les vapeurs ammoniacales avec une extrême sensibilité. Une lampe à l'alcool était placée sous le ballon, de façon à ne pas chauffer directement les parois qui n'auraient pas été mouillées par le liquide; précaution nécessaire, parce que, autrement, l'urée déposée sur le verre par suite de l'évaporation eût été, en l'absence de l'eau, décomposée par l'action de la flamme. L'appareil ainsi disposé, on a fait bouillir fortement et sans interruption jusqu'à ce que le volume de dissolution fût réduit à moitié. L'acide mis en B n'avait pas changé de titre; il fallut, après l'opération comme avant, 34 centimètres cubes de saccharate de chaux pour saturer les 10 centimètres cubes; par conséquent, il n'avait pas fixé d'ammoniaque; l'urée n'avait subi aucune modification appréciable pendant l'ébullition. Cependant il a dû apparaître une trace de vapeur ammo-

niacale, car, en examinant avec une grande attention le papier réactif logé dans le tube, on a pu reconnaître que les bords, mais les bords seulement, avaient pris une très-légère teinte bleue.

On continua l'ébullition, et lorsque la dissolution fut réduite au cinquième environ de son volume initial, le papier réactif indiqua la présence évidente de l'ammoniaque. C'est qu'à cette phase de l'expérience le liquide, devenu visqueux, ne bouillait plus avec régularité. Il se formait de grosses bulles de vapeur qui, en disparaissant, laissaient à sec pendant un temps très-court, mais appréciable, les parties du verre qu'elles avaient occupées; il en résultait alors que, sur ces parties, l'urée, se trouvant exposée à une température bien supérieure à celle du liquide, éprouvait un commencement d'altération (1).

L'urée, dissoute dans une grande quantité d'eau, n'est donc pas décomposée pendant une ébullition rapide et de peu de durée. Ce fait acquis, il restait à savoir comment cette substance, toujours en dissolution très-aqueuse, se comporte en présence des alcalis qu'il faudrait introduire dans l'urine pour en éliminer l'ammoniaque; j'ai essayé d'abord l'action de la magnésie, comme le moins énergique de tous.

0gr,1 d'urée, dissoute dans 20 grammes d'eau, a été mis dans un ballon avec 2 grammes de magnésie qu'on avait hydratée; on a fait bouillir le mélange pendant une heure. Un tube, partant du ballon A, *fig.* 2, se rendait dans une éprouvette B contenant 10 centimètres cubes de l'acide sulfurique titré mentionné précédemment. Pour favoriser le dégagement de l'ammoniaque, pour agiter la matière, autant que pour prévenir l'absorption et les soubresauts, on mit l'appareil en rapport avec un aspirateur. Au moyen du tube D, établissant une communication entre l'intérieur du

(1) Dans une autre expérience, la dissolution d'urée a été entretenue bouillante pendant deux heures, l'ébullition étant très-ménagée; on a obtenu 0gr,006 d'ammoniaque.

ballon et l'atmosphère, on fit passer un courant d'air durant l'opération. Après une heure d'ébullition, on détermina le titre de l'acide qui, avant d'être placé dans l'éprouvette B, aurait saturé $34^{cc},9$ de saccharate de chaux; il en a fallu 34,5; différence 0,4.

On a ainsi, pour l'ammoniaque absorbée par l'acide,

$$\frac{0,4 \times 0,2125}{34,9} = 0^{gr},0024.$$

Dans une seconde expérience, dans laquelle on agit sur $0^{gr},5$ d'urée dissoute dans 50 grammes d'eau et 2 grammes de magnésie, on trouva, après trois quarts d'heure d'ébullition, que les 10 centimètres cubes d'acide ne saturèrent plus que $32^{cc},6$ de saccharate de chaux. L'ammoniaque formée dans cette circonstance est donc exprimée par

$$\frac{1,3 \times 0,2125}{34,9} = 0^{gr},008.$$

A cette température, l'urée, dissoute dans l'eau, éprouve évidemment, de la part de la magnésie, une décomposition assez lente, à la vérité, mais qui n'en est pas moins réelle.

En opérant exactement de la même manière, on a substitué la chaux à la magnésie.

$0^{gr},5$ d'urée, dissoute dans 50 grammes d'eau, ont été traités par 2 grammes de chaux. On fit bouillir pendant une heure et demie. Les 10 centimètres cubes d'acide auraient saturé, avant l'expérience, $33^{cc},1$ de saccharate de chaux; après, ils n'en saturèrent plus que 31,4; différence 1,7. Par conséquent, il y avait eu $0^{gr},011$ d'ammoniaque produite.

Comme on devait le prévoir, la potasse, beaucoup plus énergique dans ses propriétés alcalines que la magnésie et la chaux, a, dans les mêmes circonstances, décomposé plus de matière.

Après avoir traité $0^{gr},5$ d'urée, dissoute dans 100 parties d'eau, par quelques grammes d'une solution conc

potasse, l'acide titré, saturant $33^{cc},1$ de saccharate de chaux, n'en a plus saturé que 30 grammes après une demi-heure d'ébullition; différence 3,1, équivalant à $0^{gr},020$ d'ammoniaque.

La lenteur avec laquelle la chaux avait agi sur l'urée dans une dissolution bouillant à 100 degrés, devait faire espérer qu'à une température moins élevée la décomposition ne se réaliserait plus. C'est, effectivement, ce qui arrive: 20 grammes d'eau, tenant en dissolution $0^{gr},2$ d'urée, ont été placés avec 5 grammes d'hydrate de chaux dans le même ballon, plongé dans un bain-marie chauffé à 40 degrés, qu'on substitua au fourneau. Au moyen de l'aspirateur, le mélange a été traversé, pendant deux heures, par un courant d'air. Il n'y a pas eu émission appréciable d'ammoniaque.

Ce point établi, il restait à constater si, sous l'influence d'un rapide courant d'air déterminé par l'aspirateur, on pourrait faire passer dans l'acide titré de l'éprouvette B la totalité de l'ammoniaque d'un sel en dissolution qu'on décomposerait par la chaux hydratée, à une aussi basse température que celle de 35 à 40 degrés.

Après avoir dissous $0^{gr},5$ de chlorhydrate d'ammoniaque dans 50 grammes d'eau, on a versé la dissolution, par le tube D, sur 3 grammes d'hydrate de chaux qui occupaient le fond d'une éprouvette substituée au ballon A de la *fig.* 2 et plongeant dans un bain-marie dont la température a été maintenue entre 35 et 40 degrés. 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré (1), destinés à recevoir l'ammoniaque, ont été mis dans l'éprouvette B. L'appareil communiquait avec un aspirateur, qui commença à fonctionner au moment où l'on versait la dissolution, d'abord pour en faciliter l'introduction, et aussi afin de prévenir toute dispersion d'ammoniaque.

---

(1) L'acide titré employé est toujours l'acide dont 10 centimètres cubes saturent $0^{gr},2125$ d'ammoniaque.

L'acide titré fut essayé après chaque heure d'aspiration ; c'est-à-dire, vu la capacité de l'aspirateur, après qu'il eut passé 57 litres d'air dans le mélange.

Voici quels ont été les résultats obtenus.

Les 10 centimètres cubes d'acide titré exigeaient, pour être neutralisés, 33^{cc},1 de saccharate alcalin. L'acide était renouvelé après chaque opération.

	SACCHARATE employé après l'opération.	DIFFÉRENCES.	AMMONIAQUE dosée.
	cc	cc	gr
Après la première heure.........	22,6	10,5	0,0671
la deuxième heure.........	25,7	7,4	0,0473
la troisième heure.........	29,9	3,2	0,0206
la quatrième heure.........	31,9	1,2	0,0073
la cinquième heure.........	32,1	1,0	0,0061
Ammoniaque dégagée en cinq heures..............			0,1484
Ammoniaque contenue dans 0^{gr},5 de sel...........			0,1602
Ammoniaque non dégagée.....................			0,0118

Ainsi, en cinq heures, on n'a pu retirer la totalité de l'ammoniaque rendue libre par la chaux. Dans cette limite de temps, un courant d'air, bien qu'agitant fortement le mélange, n'a pas suffi pour vaincre l'affinité de cet alcali pour l'eau à la température de 35 à 40 degrés ; il eût fallu, ainsi que je m'en suis assuré, chauffer jusqu'à 90 ou 100 degrés pour opérer un dégagement rapide et complet : mais il a été reconnu qu'alors on aurait à redouter une action décomposante de la chaux sur l'urée, dans le cas où l'on agirait sur de l'urine.

L'ammoniaque, à l'état de liberté dans un liquide, n'étant entraînée qu'avec une extrême lenteur par un courant d'air, j'ai essayé, avec un plein succès, d'en opérer le déplacement par une ébullition dans le vide, qu'on détermine à une température aussi basse que possible.

L'appareil dont j'ai fait usage dans mes expériences subséquentes se compose d'un ballon A, de 1 litre de capacité, et maintenu par un support B dans l'eau d'une petite chaudière fixée sur un fourneau, *fig.* 3. Le ballon a le col traversé parallèlement par deux tubes. L'un droit, *d*, pénètre jusqu'à quelques millimètres du fond; au bout de ce tube est ajusté un robinet R. L'autre tube, *d'*, est plié à angles droits, afin d'aboutir à l'acide titré contenu dans l'éprouvette E, d'où part un tube muni d'un robinet R', qui, selon qu'il est ouvert ou fermé, établit ou intercepte la communication de l'appareil avec une cloche H posée sur le plateau d'une machine pneumatique, et servant de *réservoir de vide*. Les orifices du ballon et de l'éprouvette sont liés aux tubes qui les traversent par des manchons en caoutchouc, renforcés soit par des liéges, soit par des lames de plomb, pour empêcher les affaissements qu'occasionnerait la pression extérieure lorsque l'appareil serait vide d'air.

Voici comment on opère lorsqu'il s'agit, par exemple, de retirer l'ammoniaque du chlorhydrate au moyen de la chaux.

L'éprouvette E contient 10 centimètres cubes d'acide titré; elle plonge dans un vase de verre F, servant de réfrigérant, et dans lequel on a soin d'entretenir de l'eau à une assez basse température (1). La chaux hydratée étant introduite dans le ballon, on monte l'appareil, on laisse ouvert le robinet R du tube droit *d*. Le robinet R' est fermé; le vide est fait dans la cloche H. On place sur le robinet ouvert R un petit tube G faisant office d'entonnoir, et dont l'extrémité inférieure, effilée en pointe, traverse le trou de la douille, afin de porter la dissolution de sel ammoniac dans le tube de verre *d*. A l'instant où l'on verse cette disso-

---

(1) La basse température de l'eau du réfrigérant accélère l'opération; mais l'appareil fonctionne encore très-bien lorsque cette température est à 12 ou 15 degrés.

lution dans l'entonnoir G, et, mieux encore, un peu avant cet instant, on ouvre en partie le robinet R', en communication avec le vide H, de manière à déterminer une forte aspiration dans le tube *d*. La dissolution pénètre dans le ballon avec une grande vitesse; quand elle est introduite, on lave le vase qui la contenait, et l'on ajoute les eaux de lavage. On retire l'entonnoir G pour fermer le robinet R, et l'on ouvre entièrement l'autre robinet R'; on fait le vide. Si le bain-marie est à 35 ou 40 degrés, le liquide entre très-promptement en ébullition; on ferme alors en R', et si l'éprouvette contenant l'acide est plongée dans de l'eau froide, l'ébullition se soutient, et le liquide vient se condenser en E. La distillation est rapide, et bientôt il ne reste plus dans le ballon qu'un résidu sec. L'opération est terminée; il n'y a plus qu'à faire passer dans l'acide jusqu'aux dernières traces des vapeurs ammoniacales répandues dans l'appareil. On y parvient en faisant rentrer l'air très-lentement par le robinet R; ensuite on établit graduellement la communication avec la cloche vide H; enfin, pour compléter le balayage, on donne quelques coups de piston avec la machine pneumatique. Il ne s'agit plus alors que de procéder à la détermination du titre de l'acide E.

Je rapporterai maintenant les expériences faites avec l'appareil que j'ai décrit.

Décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par la chaux.

0gr,5 de chlorhydrate d'ammoniaque, dissous dans 50 grammes d'eau, ont été traités par 5 grammes d'hydrate de chaux. Le bain-marie était à 40 degrés; en une heure il n'y avait plus de liquide dans le ballon.

L'acide titré saturait, avant	33cc,1	de saccharate de chaux.
Après.	8,5	
Différence.	24,6	équivalant à 0gr,1597 d'amm.

Le sel ammoniac en contient $0^{gr},1601$; sa décomposition a donc été complète. Je crois, en effet, que l'appareil dans lequel on a opéré convient parfaitement pour l'analyse des sels ammoniacaux.

On fit une seconde expérience, sur les mêmes quantités de matière, pour savoir s'il était nécessaire de pousser l'évaporation jusqu'à siccité.

On titra l'acide après que le mélange eut bouilli dans le vide pendant une demi-heure seulement : on obtint de $0^{gr},5$ de sel, $0^{gr},152$ d'ammoniaque. On voit qu'il convient de dessécher le mélange.

Décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par le bicarbonate de soude.

$0^{gr},5$ de chlorhydrate dissous dans 50 grammes d'eau, traités par 3 grammes de bicarbonate : ébullition, une heure; température du bain, 45 degrés.

L'acide saturait, avant	$33^{cc},2$	de saccharate de chaux.
Après.............	8,5	
Différence....	24,7	équivalant à $0^{gr},1581$ d'ammoniaq.

Après avoir mis d'autre acide en E, on continua l'opération jusqu'à ce que la matière du ballon fût devenue pâteuse.

L'acide saturait, avant	$33^{cc},2$	de saccharate de chaux.
Après.............	32,7	
Différence......	0,5	équivalant à $0^{gr},0033$ d'ammoniaq.
	En tout, ammoniaque.....	$0^{gr},161$

Décomposition du phosphate ammoniacomagnésien.

La décomposition de ce sel, qui fait partie de l'urine de l'homme, a offert certaines difficultés, en opérant cependant dans les conditions où l'on avait décomposé le chlorhydrate.

Le phosphate employé était en poudre cristalline; on l'avait desséché à l'étuve; mais, depuis, il était resté exposé à l'air. Dans cet état, 1 gramme a donné à l'analyse 0gr,0645 d'ammoniaque. En traitant 1 gramme du même phosphate dans le vide, après l'avoir délayé dans 50 grammes d'eau, le bain-marie maintenu entre 40 et 45 degrés, on a retiré :

Par l'hydrate de chaux........	0gr,0388	d'ammoniaque.
Par le bicarbonate de soude....	0,0412	»
Par le carbonate de soude......	0,0551	»

Attribuant la résistance que présentait le phosphate ammoniacomagnésien à la cohésion de ses particules, on l'a dissous dans de l'eau acidulée; le dégagement de l'ammoniaque s'est dès lors effectué avec la plus grande facilité. On sait d'ailleurs que dans les urines ce sel y est en dissolution.

Une fois reconnu que les sels ammoniacaux habituels à l'urine sont décomposés par l'hydrate de chaux et par le carbonate de soude, lorsqu'on fait bouillir leurs dissolutions dans le vide, à une basse température, il ne restait plus qu'à examiner si, dans les mêmes conditions, l'urée résisterait aux deux agents alcalins qui viennent d'être nommés.

Un gramme d'urée, dissous dans 50 grammes d'eau, a été traité par l'hydrate de chaux, le bain-marie étant entre 45 et 50 degrés. On a évaporé dans le vide jusqu'à siccité. Le titre de l'acide n'a pas changé. Un papier de tournesol rougi, placé dans le tube *d'*, a pris, à la vérité, une très-légère nuance bleue au commencement de l'expérience; mais cette nuance, à peine sensible, n'a pas augmenté d'intensité. On obtint le même résultat en remplaçant la chaux soit par le bicarbonate, soit par le carbonate de soude.

D'après l'ensemble de ces expériences, j'ai cru pouvoir, en toute sûreté, doser l'ammoniaque des urines par le procédé que j'ai exposé. Pour compléter ce travail, j'ai déter-

miné, en outre, la totalité de l'azote contenu dans ces mêmes urines, de sorte qu'en retranchant de ce dosage, quand il y a lieu, l'azote afférent à l'ammoniaque, ce qui reste de cette substance appartiendra à l'urée et aux acides urique et hippurique, en faisant abstraction de ce qui pourrait revenir aux quantités toujours extrêmement restreintes de mucus de la vessie. Il est à peine nécessaire d'ajouter, après avoir énoncé l'objet de ces recherches, que les urines ont toujours été examinées immédiatement après leur émission. On a exécuté le dosage de l'azote, tantôt sur de l'urine en nature, liquide, telle qu'elle venait d'être rendue, tantôt sur le résidu provenant d'une évaporation faite au bain-marie.

URINE DE L'HOMME.

Dans les conditions ordinaires du régime, elle est acide. La composition que Berzelius lui a assignée, il y a plus de quarante ans, est encore celle qu'on lui reconnaît aujourd'hui. D'après l'analyse de l'illustre chimiste, l'urine contiendrait, entre autres sels, du lactate d'ammoniaque en proportion qu'on n'a pas déterminée, 0,00165 de biphosphate et 0,0015 de chlorhydrate d'ammoniaque. En calculant l'alcali de ces deux sels, on trouve, en négligeant le lactate, qu'il y avait dans l'urine analysée 0,0008 d'ammoniaque.

Urine d'un enfant à la mamelle âgé de huit mois. — Urine du matin, presque incolore, très-peu acide, légèrement trouble.

Cinquante grammes traités dans l'appareil par l'hydrate de chaux, ont changé le titre de l'acide normal ainsi qu'il suit :

Avant, 5 cent. cubes d'acide saturaient	17,4 cc	de sacch. de chaux.
Après.	14,6	
Différence.	2,8	

Or, 17^{cc},4 de ce saccharate équivalaient à 0^{gr},10625 d'ammoniaque; on a, par conséquent, pour l'ammoniaque correspondante à 2^{cc},8 de saccharate,

$$\frac{2,8 \times 0,10625}{17,4} = 0^{gr},0171.$$

Pour 1000 parties d'urine, ammoniaque 0,34.

Dosage de l'azote.

H. 4 gr. d'urine ont donné, azote 0^{gr},125. Pour 1 000. 3,20
S. 4 gr. d'urine ont donné, azote 0^{gr},125. Pour 1 000. 3,20

Urine d'un enfant de huit ans. — Rendue le matin; très-legèrement alcaline. Densité, 1,015.

Cinquante grammes de cette urine soumis à la distillation dans le vide, ont produit une quantité d'ammoniaque qui a modifié ainsi le titre de 5 centimètres cubes d'acide normal :

L'acide saturait, avant	16^{cc},9	de saccharate de chaux.
Après.............	14,7	
Différence......	2,2	équivalant à 0^{gr},0138 d'ammoniaq.
		Pour 1 000 0,28

Dosage de l'azote.

S. 4^{gr},037 d'urine ont donné, azote 0^{gr},0278. Pour 1 000. 6,89
H. 4^{gr},497 d'urine ont donné, azote 0^{gr},0314. Pour 1 000. 6,98

Urine d'un homme de vingt ans. — Rendue le matin; acide, jaune foncé. Densité, 1,028.

Cinquante grammes ont modifié ainsi le titre de l'acide normal :

5 cent. cubes d'ac. saturaient, avant	16^{cc},9	de saccharate.
Après.........................	7,8	
Différence.............	9,1	équivalant à 0^{gr},0573 d'ammoniaque.

Ammoniaque pour 1 000......... 1,14

Dosage de l'azote.

S. 3 gr. d'urine ont donné, azote $0^{gr},0304$. Pour 1 000. 10,13
H. 3,100 d'urine ont donné, azote $0^{gr},0322$. Pour 1 000. 10,38

Urine d'un homme de quarante-six ans. — Rendue le matin (1); acide, jaune foncé.

Cinquante grammes ont été traités :

L'acide saturait, avant	$17^{cc},0$	de saccharate de chaux.
Après	5.9	
Différence.....	11,1	équivalant à $0^{gr},0699$ d'ammoniaq.

Ammoniaque pour 1000..... 1,40

Dosage de l'azote.

H. 4 gr. ont donné, azote $0^{gr},0738$. Pour 1 000..... 18,40

Urine du même sujet, après le déjeuner. — Recueillie une heure après qu'on eut mangé du pain et 100 grammes de fromage de Roquefort très-vieux; ayant une saveur très-piquante et une odeur ammoniacale bien prononcée. Les propriétés physiques de l'urine émise après ce repas étaient restées ce qu'elles étaient. Ainsi, avant le déjeuner, 10 grammes d'urine avaient exigé, pour neutraliser leur acide, $0^{cc},9$ de saccharate de chaux. Après le repas, la même quantité d'urine exigea encore $0^{cc},9$ de saccharate.

Cinquante grammes ont présenté les résultats suivants :

L'acide normal saturait, avant le dosage	$17^{cc},0$	de saccharate.
Après........................	6,9	
Différence.........	10,1	équival. à $0^{gr},0636$

Ammoniaque pour 1 000....... 1,27

Dosage de l'azote.

H. 4 grammes ont donné, azote $0^{gr},0629$. Pour 1 000. 15,70

(1) Les urines rendues le matin ont toujours été émises alors que l'individu était à jeun.

Urine du même sujet. — Rendue quelque temps après qu'il eut déjeuné avec des asperges; limpide, acide; odeur des plus fétides.

Cinquante grammes d'urine :

Acide normal saturait, avant	$17{,}2^{cc}$	de saccharate.
Après..................	11.2	
Différence.........	6,0	équival. à $0^{gr},0372$ d'amm.
Ammoniaque pour 1 000.....		0,74

Dosage de l'azote.

H. 4 gr. d'urine ont donné, azote $0^{gr},0488$. Pour 1 000. 12,20
S. 4 gr. d'urine ont donné, azote $0^{gr},0488$. Pour 1 000. 12,20

J'ai recherché la proportion d'ammoniaque dans les urines pathologiques, provenant de malades traités à la Charité, dans le service de M. Rayer. On verra que, pour les trois cas examinés, la proportion d'ammoniaque n'a pas différé de celle trouvée dans l'urine des individus bien portants.

Urine d'une femme diabétique. — Rendue lorsque la malade était à jeun; jaune-orangé, trouble, très-peu acide.

Cinquante grammes traités par l'hydrate de chaux :

L'acide normal saturait, avant	$17{,}0^{cc}$	de saccharate.
Après....................	6,3	
Différence.........	10,7	équival. à $0^{gr}.0674$ d'amm.
Ammoniaque pour 1 000.....		1,35

Dosage de l'azote.

H. 4 gr. d'urine ont donné, azote $0^{gr},0406$. Pour 1 000. 10,20

Urine d'un homme de vingt-cinq ans atteint de gravelle blanche. — M. Rayer a constaté plusieurs fois que, au moment de l'émission, l'urine du malade était alcaline. Ce caractère ne pouvait pas être attribué aux boissons; elle

n'a jamais contenu de pus, de sang ou d'autres matières morbides pouvant donner lieu, par leur altération, à une production de carbonate d'ammoniaque. L'urine du matin examinée, une heure après son émission, était faiblement colorée, neutre et légèrement trouble.

Cinquante grammes traités par l'hydrate de chaux :

L'acide normal saturait, avant	$17{,}0^{cc}$	de saccharate.
Après............... ...	13,7	
Différence......... ..	3,3	équival. à $0^{gr},0208$ d'amm.

Ammoniaque pour 1 000........... 0,42

Dosage de l'azote.

H. 4 grammes ont donné, azote $0^{gr},0234$. Pour 1 000.. 5,85

Urine d'un jeune homme de dix-sept ans, malade de la fièvre scarlatine. — Rendue le matin; rouge; épaisse; acide.

Cinquante grammes d'urine traités par le carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant	$16{,}5^{cc}$	de saccharate.
Après....................	3,5	
Différence...........	13,0	équival. à $0^{gr},0832$ d'amm.

Ammoniaque pour 1 000.......... 1,66

Dosage de l'azote.

H. 4 grammes ont donné, azote $0^{gr},0774$. Pour 1 000. 19,44

C'est cette urine qui a fourni le plus d'ammoniaque; mais, après tout, elle n'en contient qu'environ $\frac{1}{7}$ en plus de celle que l'on a dosée dans l'urine d'un homme sain. On croit remarquer que l'ammoniaque est en plus forte proportion dans les urines dont on a retiré le plus d'azote par l'analyse, c'est-à-dire dans les plus chargées de substances solides. Dans tous les cas, on voit que cet alcali n'entre que pour une bien faible quantité dans l'urine de l'homme.

URINE DES HERBIVORES.

Urine d'une vache. — Alcaline; faisant une vive effervescence avec les acides. La vache est nourrie avec du foin et des remoulages.

Cinquante grammes traités par le carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant	17,0 cc	de saccharate.
Après..................	16,5	
Différence.........	0,5	équival. à 0^{gr}.0032 d'amm.
Ammoniaque pour 1 000..........		0,06

Dosage de l'azote.

H. 4 grammes ont donné, azote 0^{gr},0530. Pour 1 000. 13,30

Urine de vache. — Limpide; alcaline; très-peu effervescente par les acides; évaporée au bain-marie, dégage des vapeurs qui donnent une faible teinte bleue au papier rougi.

Cinquante grammes traités par le carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant	17,2 cc	de saccharate.
Après..................	16,4	
Différence..........	0,8	équival. à 0^{gr},0050 d'amm.
Ammoniaque pour 1 000..........		0,10

Dosage de l'azote.

H. 4 gr. d'urine ont donné, azote 0^{gr},0724. Pour 1 000. 18.10

Urine de vache (1) — Limpide; alcaline; faisant une légère effervescence avec les acides. Densité, 1,036.

Cinquante grammes traités par le carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant	17,2 cc	de saccharate.
Après..................	16,5	
Différence.........	0,7	équival. à 0^{gr},0043 d'amm.
Ammoniaque pour 1 000.....		0,09

(1) Ces urines ne provenaient pas de la même vache.

Dosage de l'azote.

H. $4^{gr},14$ ont donné, azote	$0^{gr},0627$	Pour 1 000	15,15
S. 4,14	0,0622		15,03
H. 4,14	0,0630		15,21
S. 4,14	0,0628		15,17

Urine de cheval. — Alcaline; effervescente; trouble. On l'a filtrée pour la séparer du dépôt calcaire.

Cinquante grammes traités par le carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant 17 grammes.
Après.................... 17

Il n'y avait pas eu d'ammoniaque condensée. Cependant, un papier réactif d'une grande sensibilité, placé dans le tube *d* de l'appareil, avait bleui; il y avait donc l'indice d'une trace d'ammoniaque. Dans l'acide normal, ainsi qu'on s'en est assuré, il suffit de l'arrivée de 1 milligramme d'ammoniaque pour en changer le titre; il n'y avait certainement pas $0^{gr},002$ d'alcali dans les 50 grammes d'urine sur lesquels on a agit.

Dosage de l'azote.

4 gr. d'urine ont donné, azote $0^{gr},0950$. Pour 1 000. 16,25

Urine de cheval. — Trouble; on l'a filtrée; alcaline. Densité, 1,024.

Cinquante grammes traités par le carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant $17^{cc},2$ de saccharate.
Après.................... 16,9

Différence......... 0,3 équival. à $0^{gr},0019$ d'amm.

Ammoniaque pour 1 000....... 0,04

Dosage de l'azote.

H. $4^{gr},096$ ont donné, azote $0^{gr},0495$. Pour 1 000.... 12,08
S. $4^{gr},096$ ont donné, azote $0^{gr},0492$. Pour 1 000.... 12,01

Urine de cheval. — A peine alcaline; ne fait pas effervescence.

Cinquante grammes d'urine traités par le carbonate de soude.

L'acide titré n'a pas changé de titre.

Le papier rougi de tournesol a signalé une trace d'ammoniaque.

Dosage de l'azote.

H. 1gr,880 ont donné, azote 0gr,0325. Pour 1 000... 17,28
S. 1gr,615 ont donné, azote 0gr,0280. Pour 1 000... 17,34

Bouze de vache. — Très-faiblement alcaline; examinée immédiatement après avoir été rendue par une vache nourrie avec du remoulage et du foin de luzerne.

Cinquante grammes traités par 5 grammes de carbonate de soude dissous dans 50 grammes d'eau :

L'acide normal saturait, avant	17cc,2	de saccharate.
Après....................	15,5	
Différence.........	1,7	équival. à 0gr,0105 d'amm.
Ammoniaque pour 1 000.............	0,21	

Crottin d'un cheval nourri avec du foin et de l'avoine. — Au moment de l'émission la matière était neutre; elle n'exerçait absolument aucune réaction sur les papiers de tournesol.

Cinquante grammes traités par 10 grammes de carbonate de soude dissous dans 50 grammes d'eau :

L'acide normal saturait, avant	17cc,4	de saccharate.
Après....................	15,2	
Différence.........	2,2	équival. à 0gr,0134 d'amm.
Ammoniaque pour 1 000......	0,27	

Dosage de l'azote.

S. 3gr,545 de crottin ont donné, azote 0,0120. Pour 1 000. 3,40
H. 3gr,567 de crottin ont donné, azote 0,0112. Pour 1 000. 3,10

Avant d'être soumise à l'analyse, la matière avait été hachée. 100 de crottin humide ont perdu par la dessiccation au bain-marie 76 d'humidité.

Urine du chameau. — Comme on avait signalé dans cette urine la présence du carbonate d'ammoniaque, j'ai cru devoir l'examiner. Celle que je me suis procurée avait été rendue, le matin, par un chameau femelle de la ménagerie du Jardin des Plantes; on l'avait reçue dans un vase.

Cette urine, d'un jaune très-foncé, d'une grande limpidité, ne s'est pas troublée en se refroidissant. Elle avait une réaction fortement alcaline; aussi faisait-elle une effervescence des plus vives lorsqu'on y versait un acide. Son odeur était aromatique. Pendant son évaporation au bain-marie, les vapeurs émises n'ont pas sensiblement affecté un papier de tournesol rougi; et la preuve qu'elle ne renfermait pas de sels ammoniacaux, du moins en quantité appréciable, c'est qu'il suffisait d'y introduire quelques gouttes d'une dissolution d'un de ces sels pour développer à l'instant même de l'ammoniaque. On a trouvé pour la densité 1,057.

Le chameau est nourri avec du foin et du son.

Cinquante grammes d'urine de chameau, traités par 5 grammes de carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant	$17^{cc},4$	de saccharate.
Après....................	17,1	
Différence.........	0,3	équival. à $0^{gr},6018$ d'amm.

Ammoniaque pour 1 000........ 0,04

Dosage de l'azote.

H.	$4^{gr},228$ d'urine ont donné, azote 0,1220. Pour 1 000.	28,84
S.	$4^{gr},228$ d'urine ont donné, azote 0,1200. Pour 1 000.	28,38

Urine d'éléphant. — Trouble; odeur assez forte; alcaline; l'acide chlorhydrique en dégage peu d'acide carbonique. Densité, 1,028.

Cinquante grammes d'urine traités par 5 grammes de carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant	17^{cc},4	de saccharate.
Après...................	8,2	
Différence.........	9,2	équival. à 0^{gr},056 d'amm.

Ammoniaque pour 1 000........ 1,22

Dosage de l'azote.

H. 4 gr. d'urine ont donné, azote 0,0122. Pour 1 000.. 3,06

Cette urine contient beaucoup plus d'ammoniaque que celle du cheval, de la vache et du chameau. L'éléphant du Jardin des Plantes est nourri avec du foin et des carottes.

Il est possible que cette plus forte proportion d'ammoniaque soit due à cette circonstance, que l'éléphant n'ayant jamais consenti à uriner dans un vase disposé à cet effet, on fut obligé de boucher un caniveau d'écoulement afin de recueillir le matin, sur le sol, l'urine rendue pendant la nuit. C'était à la fin d'avril, et il a pu arriver que cette urine ait subi un commencement d'altération ; en tous cas, ayant été en contact avec les dalles de l'écurie, elle n'était probablement pas exempte de matières organiques altérées.

Urine du rhinocéros mâle. — Très-trouble au moment de l'émission. Séparée de la matière terreuse en suspension, elle était très-limpide, fortement colorée en jaune tirant au rouge ; très-peu odorante ; alcaline ; faisant effervescence avec les acides ; l'hydrate de chaux y développait de l'ammoniaque. On nourrit le rhinocéros avec du riz et des carottes.

Cinquante grammes d'urine traités par 5 grammes de carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant	17^{cc},4	de saccharate.
Après...................	10,8	
Différence.........	6,6	équival. à 0^{gr},040 d'amm.

Ammoniaque pour 1 000........ 0,80

Dosage de l'azote.

H. 4 gr. d'urine ont donné, azote $0^{gr},0204$. Pour 1 000. 5,11
S. 4 gr. d'urine ont donné, azote $0^{gr},0185$. Pour 1 000. 4,62

Dans la seconde analyse, un accident survenu a probablement rendu le balayage incomplet.

Urine de lapin. — On l'a prise dans la vessie, immédiatement après la mort de l'animal. Comme l'urine du cheval, elle tient en suspension une matière qui la rend quelquefois très-épaisse. On l'a toujours filtrée avant de la soumettre à l'analyse. Elle devient alors limpide, tout en restant plus ou moins colorée; son odeur spéciale est assez intense; elle est alcaline; effervescente par l'action des acides. A la première impression de la chaleur, il s'en dégage de l'acide carbonique, en même temps qu'il se dépose des carbonates terreux. La densité a varié de 1,035 à 1,020.

$12^{gr},3$ traités par le carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant $17^{cc},6$ de saccharate.
Après.................... 17,4

Différence........ 0,2 équival. à $0^{gr},0012$ d'amm.

Ammoniaque pour 1 000......... 0,15

Dosage de l'azote.

H. $4^{gr},096$ ont donné, azote $0^{gr},0290$. Pour 1 000.... 7,08
S. $4^{gr},096$ ont donné, azote $0^{gr},0273$. Pour 1 000.... 6,70

Urine de lapin. — 8 grammes traités par le carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant $16^{cc},5$ de saccharate.
Après.................... 16,5

Différence.......... 0,0

Un papier de tournesol rougi, placé dans le tube *d'* de l'appareil, n'a pas bleui. L'urine ne renfermait pas d'ammoniaque.

Dosage de l'azote.

H. 4 gr. d'urine ont donné, azote $0^{gr},020$. Pour 1 000. 5,00
S. 4 gr. d'urine ont donné, azote $0^{gr},020$. Pour 1 000. 5,00

Urine de lapin. — 11 grammes traités par le carbonate de soude :

L'acide normal saturait, avant	$17^{cc},7$	de saccharate.
Après....................	16,65	
Différence........	0,05	équiv. à $0^{gr},00031$ d'amm.

Ammoniaque pour 1 000....... 0,03

Dosage de l'azote.

H. 4 gr. d'urine ont donné, azote $0^{gr},0316$. Pour 1 000. 7,90
S. 4 gr. d'urine ont donné, azote $0^{gr},0319$. Pour 1 000. 7,97

Urine de serpent. — L'urine examinée avait été rendue par un des grands serpents de la ménagerie du Jardin des Plantes. Comme il importait de chercher l'ammoniaque sur une matière fraîche, mon savant confrère, M. Duméril, professeur au Muséum d'Histoire naturelle, voulut bien prendre des mesures à cet égard. Une difficulté se présentait cependant, c'est que les serpents n'urinent pas fréquemment, mais à des intervalles souvent éloignés de plus d'un mois. Le hasard nous favorisa; car, au moment où mon préparateur se présenta pour s'entendre avec le gardien des reptiles, le piton eut une évacuation qu'on s'empressa de mettre dans un flacon, et, une heure après, l'urine était dans mon appareil.

L'urine était homogène, d'un blanc jaunâtre, en pâte assez ferme pour être coupée en morceaux, qui offraient quelque résistance sous le pilon. Son odeur n'avait rien d'ammoniacal ni de fétide; la potasse en dégageait de l'ammoniaque.

Au Muséum, les serpents sont alimentés avec de la chair de cheval, des lapins crevés. Un des plus grands pitons a

consommé, dans une année, 22 kilogrammes de viande en soixante et un repas.

Sept grammes d'urine ont été traités par la potasse dans le vide, la température du bain-marie étant maintenue entre 45 et 50 degrés.

L'acide normal saturait, avant	17^{cc},5	de saccharate.
Après....................	7,6	
Différence.........	10,0	équiv. à 0^{gr},0604 d'ammon.

Ammoniaque pour 1 000........ 8,57

Après la dessiccation dans le ballon A, on a repris par l'eau; toute la matière s'est dissoute, à l'exception d'une petite quantité de substance terreuse qu'on a séparée par le filtre. De la liqueur alcaline, on a retiré 3^{gr},02 d'acide urique sec, ne laissant aucun résidu par l'incinération. Dans les eaux de lavage il y avait 0^{gr},24 d'acide. L'acide urique dosé s'élève, par conséquent, à 3^{gr},26, ou 46,3 pour 100. Une détermination d'azote faite sur l'eau de lavage a fait présumer qu'elle renfermait 7^{gr},30 d'albumine ou 1,0 pour 100 d'urine.

L'urine du serpent a donné une cendre dans laquelle on a constaté la présence des phosphates de chaux et de magnésie, du carbonate de chaux, de la magnésie et de sels alcalins.

Sa composition serait pour 100 :

Acide urique........................	46,3
Ammoniaque.........................	0,9
Phosphates, chaux, magnésie, potasse...	5,6
Graisse jaune.......................	0,2
Matières albumineuses................	1,0
Eau et perte.........................	46,0
	100,0

La matière grasse a été obtenue par l'éther. On n'a

pas réussi à constater la présence de l'urée. Quant à la substance albumineuse, il est probable que l'urine lui doit sa teinte jaune, et la propriété de se putréfier en agissant comme ferment. L'urine de piton, placée humide dans un flacon fermé, contracte une odeur fortement ammoniacale; ce qui explique comment quelques observateurs ont considéré l'urine de serpent comme formée presque entièrement de sururate d'ammoniaque. Il est évident que si, au lieu d'examiner l'urine quand le piton venait de la rendre, j'eusse fait cet examen dans l'état où se trouve aujourd'hui celle qu'on a conservée, ce n'est pas 9 millièmes, mais certainement plusieurs centièmes d'ammoniaque que j'aurais dosés.

Il ressort de l'ensemble de ces expériences, que l'ammoniaque n'entre que pour une proportion extrêmement minime dans les urines au moment de leur émission. Dans l'urine alcaline des herbivores, dans laquelle l'ammoniaque est nécessairement à l'état de carbonate, sa proportion est, en général, encore plus faible que dans l'urine à réaction acide.

En résumant les résultats obtenus dans ce travail, j'ai cru devoir rechercher le rapport existant entre la totalité de l'azote de chaque urine et l'ammoniaque constatée par l'analyse. Cette comparaison est d'autant plus opportune, que la quantité de principes fixes étant fort variable dans les urines, il pourrait arriver, par exemple, que l'alcali ne semblât plus être en dose aussi faible, si, au lieu de le rapporter au liquide, on le rapportait aux substances azotées qui y sont dissoutes.

URINES.	DANS 1 000 PARTIES.		AMMONIAQ. rapportée à 100 d'azote de l'urine.	REMARQUES.
	Azote.	Ammoniaque.		
D'un enfant de 8 mois	3,20	0,34	10,6	Urine rendue le matin, à jeun.
Enfant de 8 ans..	6,94	0,28	4,0	Id.
Homme de 20 ans.....	16,04	1,14	7,1	Id.
Homme de 46 ans...	18,40	1,40	7,6	Id.
Même sujet..................	15,70	1,27	8,1	Le même jour, 1 heure après le déjeuner.
Homme de 46 ans..............	12,20	0,74	6,1	Après le déjeuner.
Femme diabétique..............	10,20	1,35	13,2	Urine rendue le matin
Homme de 35 ans, graveleux. ...	5,85	0,42	7,2	Id.
Jeune homme de 17 ans, fiévreux.	19,44	1,66	8,5	Id.
Urine d'une vache.	13,30	0,06	0,5	Urine rendue le matin.
D'une autre vache..............	18,10	0,10	0,6	Id.
D'une autre vache....	15,14	0,09	0,6	Id.
D'un cheval.	16,25	0,00	0,0	
D'un autre cheval......	12,04	0,04	0,3	
D'un autre cheval........	17,31	traces.	0,0	
De chameau....................	28,84	0,04	0,1	Urine du matin.
D'éléphant.................. .	3,06	1,12 ?	36,6	Rendue pendant la nuit.
De rhinocéros.	5,11	0,80	15,7	Urine du matin.
D'un lapin....................	6,89	0,15	2,2	
D'un autre lapin...............	5,00	0,00	0,0	
D'un autre lapin......	7,94	0,03	0,4	
Urine de serpent...............	162,44	8,57	5,3	

La très-petite quantité de carbonate d'ammoniaque contenue dans l'urine récemment rendue par les herbivores, explique comment on ne trouve pas de différence sensible dans l'azote des déjections de ces animaux, soit qu'on les analyse avant ou après une dessiccation faite au bain-marie. Je n'ai pas recueilli la moindre trace d'ammoniaque en desséchant les excréments de la tourterelle, et, dernièrement encore, ceux du serpent. Dans plusieurs circonstances j'ai reconnu, en opérant sur des matières non altérées, que, le plus souvent, la perte en ammoniaque est si minime, quand elle a lieu, qu'on peut la négliger.

Si j'ai insisté sur ce point, c'est que M. Millon prétend avoir constaté que l'évaporation, alors même qu'elle est exécutée au bain-marie, et sur un très-petit volume de matière, influe d'une telle manière sur la constitution de l'urine, que ce liquide perd depuis 10 jusqu'à 50 pour 100 de l'azote qu'il renferme. La perte a été quelquefois de 17, de 29 pour 100; elle n'a jamais été au-dessous de 10. Voici, au reste, les résultats obtenus (1) :

	AZOTE dans 1 000 parties d'urine employées.		REMARQUES.
	A l'état normal.	Après évaporation.	
Urine d'homme, très-acide.	16,3	14,6	Évaporée en consistance de sirop.
Urine d'homme, acide.....	14,2	11,8	Évaporée au bain-marie.
Urine de lapin............	6,0	48	Réduite à moitié de son volume.
Urine d'un autre lapin....	4,9	3,5	Réduite au tiers de son volume.
Urine d'un autre lapin....	1,7	0,85	Évaporée à siccité.

Dans le cours de mon travail j'ai, comme je l'ai dit, analysé les urines, soit en nature, soit après les avoir évaporées entièrement à siccité; c'est-à-dire après les avoir amenées à cet état où, si les expériences de M. Millon étaient axactes, elles devaient perdre le plus d'azote. Les analyses faites sur l'urine normale sont, dans le texte, précédées de la lettre H; celles qui ont été faites sur de l'urine préalablement desséchée sont indiquées par la lettre S.

J'obtiens le résidu sec en évaporant l'urine dans une nacelle très-évasée, formée d'une lame mince de métal, et soumise à la vapeur de l'eau en ébullition. La dessiccation

(1) *Études de Chimie organique faites en vue des applications physiologiques et médicales.* Lille, 1849.

a lieu en très-peu de temps. La lame de métal est déployée et roulée de manière à pouvoir être glissée dans le tube à combustion avec la matière adhérente.

Mes analyses conduisent à des résultats entièrement différents de ceux énoncés, avec la plus parfaite assurance, par M. Millon, en ce sens, qu'ils montrent que l'évaporation exécutée au bain-marie, et sur un petit volume de matière, n'influe aucunement sur la constitution de l'urine.

La seule perte en azote, en effet, que doit éprouver l'urine alcaline des herbivores dans cette circonstance, est celle occasionnée par le dégagement du carbonate d'ammoniaque; or, dans la généralité des cas, cette perte est assez minime pour échapper au contrôle de l'analyse.

Pour faciliter la comparaison, j'ai mis, en regard des proportions d'azote trouvées en opérant sur l'urine normale, celles obtenues avec la même urine préalablement desséchée.

	AZOTE dans 1 000 parties d'urine analysée.	
	A l'état normal.	Après dessiccation
Urine d'un enfant de huit mois....	3,20	3,20
D'un enfant de huit ans..........	6,98	6,89
D'un homme de vingt ans	10,38	10,13
D'un homme de quarante-six ans..	12,20	12,20
Urine de vache..................	15,15	15,03
La même urine..................	15,21	15,17
Urine de cheval..................	12,08	12,01
Urine d'un autre cheval	17,28	17,34
Crottin de cheval	3,10	3,40
Urine de chameau................	28,81	28,38
Urine de rhinocéros...............	5,11	4,62
Urine de lapin..................	7,08	6,70
Urine de lapin..................	5,00	5,00
Urine de lapin..................	7,90	7,97

NOTE SUR LES COURANTS INDUITS D'ORDRE SUPERIEUR;

PAR M. E. VERDET.

Communiqué à la Société Philomathique, le 8 décembre 1849.

Lorsqu'un conducteur est traversé par un courant induit instantané, il se développe, dans un conducteur voisin, un autre courant instantané, qui a reçu le nom de *courant induit du deuxième ordre*. Le courant du deuxième ordre peut à son tour induire un courant du troisième ordre, et ainsi de suite. La découverte de ces courants est due à M. Henry, de Philadelphie, qui en a étudié les principales propriétés dans deux Mémoires insérés dans les *Transactions de la Société philosophique américaine,* tomes VI et VIII (1). Il résulte des recherches de ce physicien, que les courants induits d'ordres supérieurs n'agissent que très-faiblement sur l'aiguille du galvanomètre, alors même que leur effet physiologique et leur puissance magnétisante sont très-énergiques. Si l'on admet que le sens de l'aimantation d'une aiguille d'acier, soumise à l'influence de ces courants, en fasse connaître la direction, on trouve que chaque courant d'ordre supérieur est de sens contraire au courant instantané par lequel il est induit; mais cette conclusion est complétement dépourvue de rigueur.

En effet, la faiblesse de l'action que les courants induits d'ordres supérieurs exercent sur l'aiguille aimantée, comparée à l'énergie de leur puissance magnétisante et de leur action physiologique, a conduit M. Henry à regarder ces courants comme formés de courants successifs de directions opposées, égaux en quantité, mais différents en durée.

(1) Un extrait de ces Mémoires a été publié par M. Abria dans les *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome III, page 394.

Le courant induit du premier ordre induit dans un conducteur voisin un courant inverse au moment où il commence, et un courant direct au moment où il finit. Ces deux courants se succédant très-rapidement et étant produits par des quantités égales d'électricité, leurs actions sur l'aiguille du galvanomètre se détruisent, mais leurs effets physiologiques s'ajoutent à peu près, car la secousse déterminée par le passage d'un courant instantané est sensiblement indépendante de sa direction. Quant aux propriétés magnétisantes, elles résultent de la différence de durée des deux courants successifs, et M. Henry fait voir que les aiguilles d'acier doivent s'aimanter dans le sens du courant dont la durée est la plus courte, ou, ce qui revient au même, dont l'intensité est la plus grande.

Cette théorie a été confirmée par M. Abria (1). D'après une expérience de ce physicien, qu'il est facile de répéter, en faisant passer dans le fil d'un galvanomètre les courants induits du second ordre développés par une succession rapide de courants induits du premier ordre de direction constante, si l'aiguille ne se trouve pas exactement sur le zéro de la graduation, elle est déviée dans le sens de sa déviation initiale; conséquemment, en l'écartant d'avance un peu à droite ou à gauche du zéro, on la fait à volonté dévier fortement vers la droite ou vers la gauche par le passage des courants induits du second ordre. Telle est précisément, suivant les recherches de M. Poggendorff (2), l'action

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 483.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und der Chemie*, tome XLV, année 1838. *Ueber einige Magnetisirungs-Erscheinungen*. M. Abria ne paraît pas avoir eu connaissance de ce Mémoire, et il n'explique pas comment une série de courants alternatifs peut dévier l'aiguille d'un galvanomètre, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Il se contente d'établir le fait empiriquement, par quelques expériences sur les courants induits du premier ordre. M. Poggendorff en a donné une théorie très-satisfaisante, fondée sur la combinaison de l'action magnétisante des courants avec leur action galvanométrique proprement dite.

qu'exerce sur l'aiguille d'un galvanomètre une série de courants de directions alternativement opposées.

J'ai pensé qu'on obtiendrait une démonstration encore plus directe et plus décisive des vues théoriques de M. Henry, en cherchant à manifester les actions électro-chimiques des courants induits du second ordre, et j'y suis parvenu, à l'aide des dispositions suivantes.

J'ai fait communiquer l'un des fils d'une bobine à deux fils avec une pile voltaïque, et l'autre avec une seconde bobine à deux fils. Le second fil de cette nouvelle bobine était mis en rapport avec un voltamètre ordinaire à lames de platine et à deux éprouvettes. En interrompant ou en fermant le circuit traversé par le courant de la pile, je déterminais, dans la première bobine, un courant induit qui circulait également dans le premier fil de la seconde bobine, et induisait dans le second fil un courant du second ordre par lequel l'eau du voltamètre était décomposée. L'interruption et la fermeture du courant principal s'obtenaient à l'aide d'une roue dentée, et un commutateur, semblable à celui que MM. Masson et Bréguet ont décrit dans leur Mémoire sur l'induction (1), était disposé de telle façon que les courants induits, directs ou inverses, eussent toujours la même direction dans la seconde bobine.

Si l'hypothèse de M. Henry était exacte, chaque courant du second ordre étant constitué par la succession de deux courants de directions opposées, il devait se dégager alternativement de l'hydrogène et de l'oxygène à la surface de chacune des deux électrodes de platine et, par conséquent, on devait obtenir dans chaque éprouvette du voltamètre un mélange de ces deux gaz. Tel a été effectivement le résultat de mes expériences : j'ai toujours trouvé dans les deux éprouvettes un mélange explosif d'hydrogène et d'oxygène,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IV, page 134.

mais les proportions relatives des deux gaz ont varié très-irrégulièrement d'une expérience à l'autre, et n'ont d'ailleurs presque jamais été les mêmes dans les deux éprouvettes; de façon qu'il m'a été impossible de vérifier, par cette méthode, si, comme il y a lieu de le penser, d'après les considérations développées par M. Henry, les deux courants successifs qui constituent le courant du second ordre sont formés par des quantités égales d'électricité. La cause de toutes ces irrégularités se trouve évidemment dans la recomposition partielle qui doit s'effectuer entre l'hydrogène et l'oxygène dégagés presque simultanément sur la même lame métallique, et dans la série d'oxydation et de désoxydation qu'éprouvent les lames sous l'influence des deux gaz. Ces oxydations et ces désoxydations se sont fréquemment manifestées dans le cours de mes expériences, par la production d'une poudre noire à la surface des électrodes, comme dans les expériences bien connues de M. de la Rive sur les courants alternatifs transmis par les liquides (1).

Voici les dimensions des appareils dont j'ai fait usage. La pile était composée de 30 éléments de Bunsen, de grandeur ordinaire (15 centimètres de hauteur sur 8 centimètres de diamètre). La première bobine était formée de deux fils de 2 millimètres de diamètre et de 140 mètres de longueur enroulés ensemble, et faisant sept cent cinquante spires. Dans l'axe était placé un cylindre de fer doux de 15 centimètres de hauteur et 4 centimètres de diamètre. La seconde bobine était à peu près de mêmes dimensions que la précédente, mais il n'y avait pas de cylindre de fer doux à son intérieur. Enfin, le voltamètre était un vase de verre de 8 centimètres de hauteur sur 10 centimètres de diamètre, au fond duquel étaient fixées deux lames de platine de 3 centimètres de hauteur sur 4 millimètres de largeur, séparées par un

---

(1) *Bibliothèque universelle*, nouvelle série, tome XIV, page 134.

intervalle de 12 millimètres. On y versait de l'acide sulfurique étendu, marquant 20 degrés à l'aréomètre de Baumé, et on disposait au-dessus de chaque lame une éprouvette graduée, enfoncée jusqu'à 1 centimètre de distance du fond du vase. Il fallait en général vingt à trente mille interruptions du courant principal pour obtenir dans chaque éprouvette 1 centimètre cube de gaz. Néanmoins, la durée de l'expérience n'était pas très-longue; la roue dentée du commutateur portant vingt-cinq dents, on obtenait cinquante courants induits à chaque tour de la roue, et il n'était pas difficile de lui faire faire soixante à quatre-vingts tours par minute.

Le commutateur pouvait être disposé de trois manières différentes : 1° de manière à ne laisser passer que les courants directs; 2° de manière à ne laisser passer que les courants inverses; 3° de manière à laisser passer les deux séries de courants, mais en les ramenant à la même direction. Il est à peine nécessaire de dire que les résultats généraux des expériences sont les mêmes dans ces trois dispositions. Enfin, pour m'assurer que le commutateur ne se dérangeait pas dans le cours des expériences et ne laissait réellement passer que des courants de direction constante, j'ai introduit plusieurs fois un voltamètre dans le premier circuit induit, et je n'ai jamais trouvé dans les éprouvettes que de l'hydrogène ou de l'oxygène pur.

Si l'on met un cylindre de fer doux dans la seconde bobine, la durée de l'expérience est beaucoup abrégée, et il suffit de deux à trois mille interruptions pour obtenir 1 centimètre cube de gaz.

Afin d'analyser d'une manière simple et commode les produits des expériences, chaque éprouvette du voltamètre était traversée, à sa partie supérieure, par deux fils de platine, dont les extrémités inférieures étaient séparées par un intervalle de 1 millimètre. Le passage d'une étincelle

électrique dans cet intervalle déterminait la combinaison d'une partie du mélange, et il ne restait qu'à reconnaître la nature du gaz en excès, ce qui n'offrait évidemment aucune difficulté.

NOTE SUR L'ACIDE HYPOCHLOREUX ET SUR LES CHLORURES DE SOUFRE;

Par M. E. MILLON.

En maintenant l'eau de chlore dans des flacons abrités de la lumière, elle se conserve sans changement appréciable; mais, si cette eau est exposée quelque temps à l'influence directe des rayons solaires, on y découvre des réactions nouvelles. Ainsi le chlorure de plomb s'y convertit en oxyde pur, et le chlorure de manganèse donne un précipité noir de suroxyde, tandis que l'eau de chlore récente ne modifie en aucune façon ces deux chlorures.

En cherchant à quelle combinaison chlorée appartenait cette oxydation caractéristique des chlorures de plomb et de manganèse, j'ai vu qu'elle résidait exclusivement dans l'acide hypochloreux : on peut ainsi reconnaître cet acide ClO, au sein même d'une dissolution de chlore, et en très-petite quantité; car ces deux réactifs, et surtout celui de manganèse, sont d'une grande sensibilité.

Cette action du chlore sur l'eau est évidemment identique à celle du chlore sur la plupart des substances hydrogénées; il se substitue à l'hydrogène de l'eau; et si le phénomène a des limites, c'est que l'acide chlorhydrique détruit à son tour l'acide hypochloreux, et régénère du chlore; on figure cette disposition en renversant les deux membres de l'équation

$$2\,Cl + HO = ClO + HCl,$$
$$ClO + HCl = 2\,Cl + HO.$$

Les acides chlorhydrique et hypochloreux ne peuvent coexister qu'en présence d'une quantité d'eau assez grande; j'en ai fait l'expérience directe.

Je pense que le rapport moléculaire très-simple qui existe entre l'eau et l'acide hypochloreux doit être étendu au chlorure de soufre qui figure dans ce système, de l'hydrogène sulfuré dont le chlore a remplacé l'hydrogène, équivalent pour équivalent. On conçoit, par cet arrangement, que le chlorure de soufre le plus chloruré contiendra 2 équivalents égaux de chlore et de soufre. Aussi cherche-t-on en vain, tous les chimistes le savent, à unir plus de 1 équivalent de chlore à 1 équivalent de soufre; il est, au contraire, facile de combiner plusieurs équivalents de soufre à 1 équivalent de chlore. C'est qu'on entre alors dans la correspondance des polysulfures d'hydrogène; de sorte qu'on a les symétries suivantes :

$$HO,\ HS,\ HS^n;$$
$$ClO,\ ClS,\ ClS^n.$$

SUR UN RÉACTIF PROPRE AUX COMPOSÉS PROTÉIQUES;

PAR M. E. MILLON.

La liqueur très-acide qu'on obtient en dissolvant le mercure dans son poids d'acide nitrique à $4\frac{1}{2}$ équivalents d'eau est un réactif d'une extrême sensibilité pour toutes les substances albuminoïdes, et pour bon nombre de produits secondaires qui s'y rattachent.

Cette liqueur nitromercurique communique à ces diverses substances une couleur rouge assez intense, et l'on peut très-aisément reconnaître ainsi dans l'eau $\frac{1}{100000}$ d'albumine, et même une proportion moindre.

Pour donner tout de suite une idée de la délicatesse de ce

réactif, et peut-être aussi du parti qu'on en pourra tirer pour l'étude des organismes végétaux, je dirai que le coton, les fécules et la gomme arabique prennent, à son contact, une teinte rose très-distincte. Les urines se colorent presque toutes en rose, après que la liqueur nitromercurique y a été mélangée, qu'on a chauffé le mélange, et que l'urée a été détruite.

L'albumine du sang, celle des épanchements séreux et des végétaux, la fibrine, le caséum, le gluten, la légumine, la soie, la laine, les plumes, la corne, l'épiderme, la gélatine, la chondrine, la protéine, le cristallin, la cornée, la couenne bien lavée, le produit soluble, qu'elle cède à l'eau bouillante aussi bien que sa partie insoluble, se teignent en rouge plus ou moins foncé.

Lorsque la protéine devient soluble par l'action prolongée des lessives alcalines, ou bien par l'action de l'acide sulfurique, la même coloration rouge se produit toujours; mais ce n'est plus une matière insoluble que l'on obtient : la liqueur rougit fortement sans donner aucun précipité.

L'acide xanthoprotéique, les chlorites de protéine et les oxydes de protéine qui dérivent de ces chlorites, se séparent des produits précédents; ils ne se colorent nullement en rouge.

Ainsi la couenne n'est pas identique avec les oxydes de protéine obtenus en faisant agir la potasse sur les chlorites de protéine. Ce réactif met sur la voie de différences très-intéressantes à approfondir. J'ai déjà reconnu que l'action du chlore sur l'albumine, jusqu'à ce que le gaz cesse d'être absorbé, ne fournit pas moins de trois matières très-distinctes l'une de l'autre.

On prépare la liqueur nitromercurique en versant sur le métal pur un poids égal d'acide nitrique à $4\frac{1}{2}$ équivalents.

La réaction s'établit vivement à froid; lorsqu'elle s'est ralentie, on chauffe très-doucement jusqu'à dissolution

complète du métal ; à ce point on s'arrête, et l'on ajoute 2 volumes d'eau pour 1 volume de solution mercurielle. On décante, après quelques heures, la partie liquide qui surnage le mélange cristallin du nitrate et du nitrite mercureux. Cette liqueur réagit à froid sur les substances albuminoïdes, mais la réaction n'est complète que de 60 à 70 degrés; il est même bon de porter tout de suite le mélange à l'ébullition. Un contact prolongé du réactif en excès n'altère pas la matière rouge. J'ai conservé ainsi, durant plus d'une année, de l'albumine devenue d'un rouge très-vif en présence d'un grand excès de liqueur nitromercurique.

Il est à remarquer que le réactif ne réside ni dans le nitrate mercureux, ni dans le nitrate mercurique, ni même dans leur mélange. Il faut qu'à la solution, qui renferme ces deux sels, on ajoute de l'acide nitreux : jusque-là, on n'obtient aucune coloration. Le nitrate mercurique pur, saturé ensuite d'acide nitreux, réagit sensiblement, mais moins bien que le mélange des sels mercurique et mercureux saturés du même acide nitreux. Aussi la méthode la plus simple pour préparer cette liqueur consiste-t-elle à traiter le mercure par l'acide nitrique suivant les indications précédentes.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUIN 1850.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	761,34	+19,5		762,39	+20,9		761,97	+20,3		762,51	+17,2		+22,2	+14,3	Couvert............	N.
2	763,22	+18,5		762,87	+22,2		762,58	+22,9		763,10	+19,2		+23,4	+12,7	Beau, quelq. nuages..	N. N. E.
3	763,01	+19,9		762,17	+22,4		761,38	+24,2		761,15	+18,8		+24,5	+13,4	Beau ; quelq. nuages.	N. E. fort.
4	760,12	+19,2		759,37	+22,0		758,58	+23,3		758,18	+18,8		+24,3	+12,6	Beau............	N.
5	756,95	+20,8		756,00	+24,6		754,94	+25,0		754,11	+18,2		+26,5	+12,0	Ciel très-vaporeux....	O. S. O.
6	751,77	+21,2		751,24	+22,2		750,86	+20,0		751,12	+15,8		+22,0	+12,3	Couvert..............	S. O.
7	753,14	+19,0		753,60	+20,3		753,41	+20,6		753,71	+15,4		+21,1	+12,4	Couv., quelq. éclairc.	S. O.
8	755,82	+16,6		756,87	+18,6		758,18	+18,1		761,31	+14,0		+19,5	+11,1	Couv., quelq. éclairc.	O. S. O.
9	763,65	+17,4		763,11	+19,7		762,35	+21,7		761,95	+16,7		+22,6	+14,0	Très-nuageux.........	O. N. O.
10	759,40	+21,0		757,85	+22,5		756,61	+23,0		754,81	+19,7		+24,0	+10,2	Beau..............	E. S. E.
11	754,42	+21,0		754,47	+24,6		755,08	+22,8		756,38	+18,2		+24,9	+12,9	Couvert..............	S. S. O
12	756,64	+23,2		755,76	+24,1		754,01	+25,4		753,14	+17,9		+26,0	+14,1	Nuageux..............	S. O.
13	751,88	+17,4		751,95	+16,8		751,33	+19,0		753,56	+12,0		+19,3	+14,5	Couvert............	O. S. O.
14	754,35	+18,5		753,70	+20,2		751,83	+19,5		749,03	+17,0		+20,9	+10,2	Couv. ; quelq. éclairc.	S. O.
15	746,96	+16,2		747,16	+16,5		747,89	+15,0		751,83	+10,7		+18,7	+11,6	Très-nuageux.........	O. S. O.
16	756,94	+14,7		757,04	+16,7		756,62	+17,2		756,93	+14,3		+17,5	+ 7,8	Couv. ; quelq. éclairc.	E.
17	757,42	+16,0		757,93	+18,2		758,23	+18,0		760,42	+15,0		+19,4	+10,2	Très-nuageux.........	N. O.
18	763,37	+17,0		763,35	+19,2		763,35	+20,0		764,90	+17,1		+20,3	+ 8,9	Beau................	N. N. E.
19	766,46	+18,6		765,66	+20,6		765,00	+20,4		764,80	+17,5		+21,6	+10,3	Couv ; quelq. éclairc.	N. O.
20	763,31	+18,2		762,38	+21,8		761,49	+22,0		761,22	+19,1		+23,1	+10,5	Beau ; quelq. nuages.	N. E.
21	760,84	+20,7		760,35	+22,5		759,67	+23,7		761,18	+19,0		+24,1	+11,9	Beau ; quelq. nuages.	N. N. E.
22	762,94	+18,4		762,61	+22,9		762,20	+24,4		760,50	+18,5		+25,3	+12,3	Nuages...............	N. O.
23	763,88	+19,5		763,08	+24,8		762,42	+26,3		762,08	+21,6		+28,0	+12,8	Beau................	N. N. O.
24	760,93	+25,2		760,36	+29,3		759,00	+29,5		758,81	+26,0		+29,9	+16,0	Beau................	E. N. E.
25	758,22	+25,0		757,56	+29,8		756,40	+31,0		755,84	+26,0		+31,5	+18,4	Nuageux.............	N.
26	753,78	+29,5		753,07	+31,4		752,30	+32,8		755,12	+23,8		+33,0	+19,5	Beau ; quelq. nuages.	E.
27	754,32	+24,4		754,51	+26,2		754 80	+28,0		753,62	+22,1		+28,6	+17,0	Nuageux..............	N. N. E.
28	751,22	+24,3		751,02	+25,1		750,72	+25,8		750,70	+20,8		+26,4	+19,4	Couvert..............	E. S. E.
29	752,66	+17,0		753,55	+19,0		754,12	+21,1		755 64	+16,5		+21,3	+15,2	Couvert..............	O. S. O.
30	759,42	+17,0		760,40	+18,9		760,00	+20,0		760,04	+16,4		+20,5	+12,0	Couvert ; éclaircies..	O.
1	758,84	+19,3		758,57	+21,5		758,09	+21,9		758,20	+17,4		+23,0	+12,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	757,17	+18,1		756,94	+19,9		756,48	+19,9		757,22	+15,9		+21,2	+11,1	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2,402
3	757,82	+22,1		757,65	+25,0		757,16	+26,3		757,65	+21,1		+26,9	+15,5	... Moy. du 21 au 30	Terr. 2,163
	757,94	+19,8		757,72	+22,1		757,24	+22,7		757,69	+18,1		+23,7	+13,0	...Moyenne du mois......	+ 18°,4

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XXIX. (3me Série.)

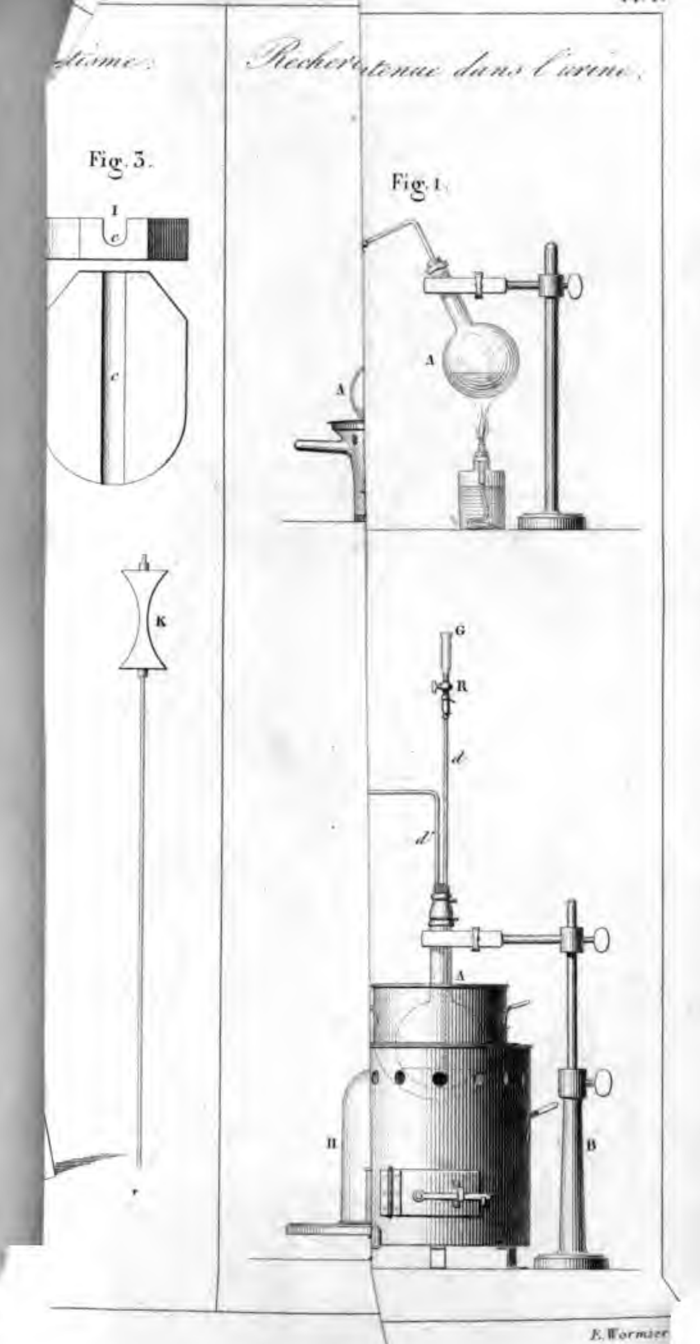
PLANCHES.

ERRATA. — Tome XXVIII.

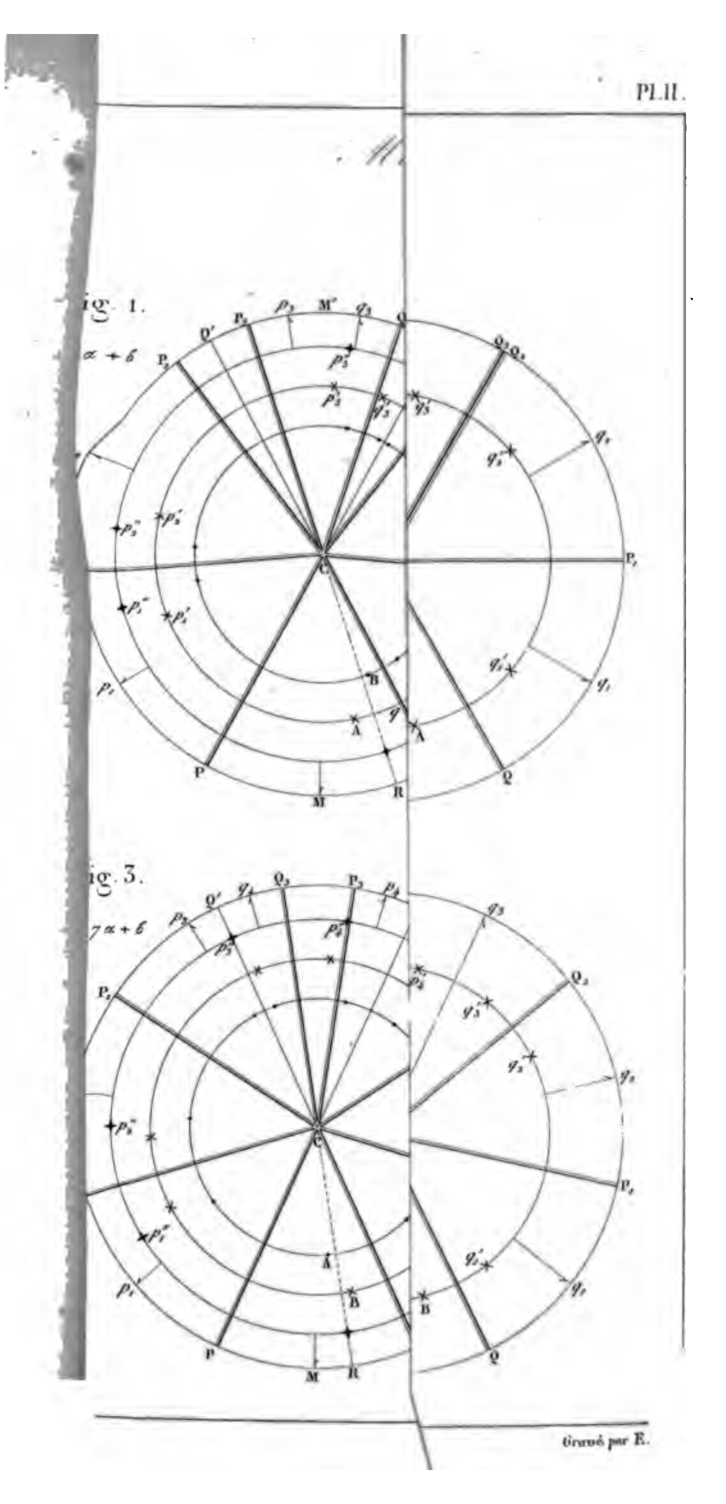
Page 502. (Tableau A.) *Au lieu de* 18 Verre de Saint-Gobin,
Lisez 18 Verre inconnu.

FIN DE LA TABLE DU TOME VINGT-NEUVIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.



E. Wormser



Gravé par E.


MAY 26 1939

